

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ БІООРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ТА НАФТОХІМІЇ**

На правах рукопису

**МИХАЙЛОВ Сергій Дмитрович**

УДК 54-185: 54.057: 544.169

**ОСОБЛИВОСТІ УТВОРЕННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ  
НАНОСТРУКТУРОВАНИХ КОМПОЗИТІВ  
ЕЛЕКТРОПРОВІДНИХ ПОЛІМЕРІВ ТА ОКСИДІВ МЕТАЛІВ  
ДЛЯ ДЕТЕКТУВАННЯ АМІАКУ ТА АМІНІВ**

02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук

**ДИСЕРТАЦІЯ**

на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Наукові керівники:

**Пуд Олександр Аркадійович**  
доктор хімічних наук, професор

**Патріс Коддевіль**  
HDR, професор

Київ – 2016

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ .....	4
ВСТУП .....	6
РОЗДІЛ 1. СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ .....	12
1.1. Екологічні міркування та охорона здоров'я .....	12
1.2. Методи визначення концентрацій аміаку/амінів .....	15
1.2.1. Хроматографія .....	15
1.2.2. Колориметричні сенсорні матриці .....	16
1.2.3. Лазерна фотоакустична спектроскопія .....	17
1.2.4. Хімічні сенсорні .....	18
1.3. Особливості полімеризації аніліну .....	20
1.3.1. Механізм полімеризації аніліну .....	20
1.3.2. Процеси самоорганізації при синтезі ПАНІ .....	24
1.3.3. Властивості синтезованого ПАНІ .....	25
1.4. Застосування полімерних матеріалів на основі ПАНІ в області сенсорики .....	26
1.4.1. Формування та властивості композитів ПАНІ .....	27
1.4.2. Поняття допущення та механізм провідності ПАНІ .....	28
1.4.3. Принцип детектування аналітів. Ефекти p-n переходу .....	31
1.5. Постановка задач дослідження .....	34
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ .....	36
2.1. Використані реагенти .....	36
2.2. Методика синтезу .....	38
2.2.1. Синтез чистого ПАНІ .....	38
2.2.2. Синтез нанокompозитів ПАНІ .....	38
2.2.3. Електрохімічний синтез чистого поліпіролу та його гетероструктури .....	39
2.3. Методи та методики дослідження .....	40
2.3.1. Вимірювання окисно-відновного потенціалу .....	40
2.3.2. Електронна спектроскопія .....	40
2.3.3. FTIR спектроскопія .....	41
2.3.4. Молекулярна маса .....	42
2.3.5. Дослідження структури та морфології .....	43
2.3.6. Термоокиснювальна стійкість синтезованих матеріалів .....	43
2.3.7. Фотостабільність синтезованих матеріалів .....	43
2.3.8. Електропровідність синтезованих матеріалів .....	44
2.3.9. Методика дослідження сенсорних властивостей синтезованих матеріалів .....	45
РОЗДІЛ 3. ОСОБЛИВОСТІ УТВОРЕННЯ НАНОКОМПОЗИТІВ ПАНІ .....	48
3.1. Вплив вмісту дисперсної фази на кінетику полімеризації .....	49

3.2. Вплив використаної кислоти-допantu на полімеризацію аніліну .....	57
3.3. Вплив дисперсної фази на особливості полімеризації аніліну .....	61
3.4. Вплив допantu та дисперсної фази на вихід ПАНІ.....	66
<b>РОЗДІЛ 4. ВЛАСТИВОСТІ ЧИСТОГО ПАНІ ТА ЙОГО НАНОКОМПОЗИТІВ .....</b>	<b>72</b>
4.1. Молекулярні характеристики синтезованого ПАНІ і його нанокomпозитів .....	72
4.2. Дослідження структури і морфології чистого ПАНІ та його нанокomпозитів .....	75
4.2.1. Рентгенографічний аналіз.....	75
4.2.2. Вплив диспергуючого розчинника на морфологію синтезованих матеріалів.....	77
4.2.3. Вплив вибору допantu на морфологію синтезованих матеріалів.....	83
4.2.4. Вплив природи наночастинок на морфологію синтезованих матеріалів.....	85
4.2.5. Морфологія електроосаджених структур поліпіролу .....	86
4.3. FTIR спектроскопічні дослідження чистого ПАНІ та його нанокomпозитів .....	87
4.4. Вимірювання електропровідності чистого ПАНІ та його нанокomпозитів.....	90
4.5. Дослідження термостійкості ПАНІ та його нанокomпозитів.....	93
4.5.1. Термостійкість чистого ПАНІ.....	93
4.5.2. Термостійкість нанокomпозитів ПАНІ.....	96
4.6. Вплив УФ опромінення на стабільність чистого ПАНІ та його нанокomпозитів.....	97
<b>РОЗДІЛ 5. СЕНСОРНІ ВЛАСТИВОСТІ СИНТЕЗОВАНИХ МАТЕРІАЛІВ.....</b>	<b>101</b>
5.1. Сенсорні властивості чистого ПАНІ .....	101
5.1.1. Вплив розчинника на сенсорні властивості чистого ПАНІ.....	101
5.1.2. Вплив вологості на сенсорні властивості ПАНІ.....	105
5.1.3. Вплив температури на сенсорні властивості чистого ПАНІ.....	108
5.2. Сенсорні властивості хімічно синтезованих нанокomпозитів ПАНІ .....	111
5.2.1. Вплив вмісту полімеру на сенсорні властивості нанокomпозитів .....	111
5.2.2. Вплив наночастинок на сенсорні властивості нанокomпозитів .....	113
5.2.3. Вплив УФ опромінення на сенсорні властивості нанокomпозитів .....	115
5.2.4. Вплив вологості та температури на сенсорні властивості нанокomпозитів .....	117
5.2.5. Сенсорна чутливість синтезованих матеріалів до амінів .....	118
5.3. Сенсорні властивості матеріалів отриманих альтернативними способами .....	119
5.3.1. Сенсорні властивості механічної суміші ПАНІ з наночастками TiO <sub>2</sub> .....	120
5.3.2. Сенсорні властивості композитів ПАНІ з полікарбонатом.....	122
5.3.3. Сенсорні властивості електроосадженої гетероструктури ZnO/поліпірол.....	123
<b>ВИСНОВКИ.....</b>	<b>127</b>
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....</b>	<b>129</b>

**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ**

АДФА	Амінодифеніламін
Ан	Анілін
АПС	Амонію персульфат
БСК	Бензолсульфонова кислота
ВЗМО	Вища зайнята молекулярна орбіталь
ДБСК	Додecilбензолсульфонова кислота
ДОК	Дихлороцтова кислота
ДТА	Диференціальний термічний аналіз
Е	Окисно-відновний (редокс) потенціал
ЕО	Емеральдинова основа
ЕПП	Електропровідний полімер
ККМ	Критична концентрація міцелоутворення
КМОН	Комплементарна структура метал-оксид-напівпровідник
КСК	Камфорсульфонова кислота
ЛСК	Лаурилсульфат
ЛСН	Лаурилсульфат натрію
МА	Метиламін
НДСК	1.5-Нафталіндисульфорова кислота
ННМО	Нижча незайнята молекулярна орбіталь
НСК	2-Нафталінсульфонова кислота
ТЕМ	Трансмійсна електронна мікроскопія
ПАНІ	Поліанілін
ПБХІ	<i>N</i> -феніл-1,4-бензохінондіімін
ПВДФ	Полівініліден фторид
ПК	Полікарбонат
ПН	Пернігранілін
ПП	Поліпірол

ПТ	Політіофен
СЕМ	Сканувальна електронна мікроскопія
СО	Ступінь окиснення
ТГ	Термогравіметрія
ТМА	Триметиламін
ТСК	Толуол сульфорова кислота
УФ	Ультрафіолетовий
ХБ	Хлорбензол
ЯМР	Ядерний магнітний резонанс
В	Бензеноїдна структурна одиниця
FTIR	Інфрачервона спектроскопія з перетворенням Фур'є
$M_n$	Середньочислова молекулярна маса
$M_w$	Середньомасова молекулярна маса
$M_w/M_n$	Полідисперсність
NMP	N-метилпіролідон
Q	Хіноїдна структурна одиниця
RH	Відносна вологість
SR	Сенсорний відгук

## ВСТУП

Одним з основних напрямків досліджень хімії високомолекулярних сполук є пошук та створення нових полімерних матеріалів з покращеними властивостями. У зв'язку з цим, дедалі більшу увагу привертають поліспряжені системи що характеризуються цілою низкою специфічних властивостей, притаманних тільки даному класу полімерів. Зокрема, ці полімери мають високі окисно-відновну і каталітичну активності, здатність змінювати власну електропровідність в широкому діапазоні, електрохромні властивості, характеризуються фотоактивністю. Все це дозволяє ефективно використовувати електропровідні полімери у хімічних джерелах струму, незалежній електронної пам'яті, полімерних світлодіодах, а також для електромагнітного екранування і захисту від корозії. Новим перспективним напрямком є застосування електропровідних полімерів в області сенсорних технологій. Разом з тим, великий прогрес досягнутий в групах Стейскала (Stejskal, Чехія), Чирич-Мар'янович (Ćirić-Marjanović, Сербія), Сапуріної (Росія), Патіл (Patil, Індія) в основному стосується фундаментальних досліджень механізму і впливу умов полімеризації на властивості синтезованого полімеру, в той час як цілий ряд прикладних задач, як і раніше залишаються невирішеними. Зокрема, характеристики чистого полімеру досить часто не здатні повністю задовольнити вимоги, що до них висуваються. Саме тому багатообіцяючим напрямком є покращення функціональних характеристик полімеру шляхом створення нанокомпозитів, в якій наночастинки наповнювача взаємодіють із полімерною матрицею на молекулярному рівні.

### **Актуальність теми**

Стрімкий розвиток промисловості неминує призводить до забруднення атмосфери. Викиди забрудників часто представлені цілим спектром речовин, помітне місце серед яких посідають високотоксичні аміак та аміни, що негативно впливають на здоров'я людини. Рішенням проблеми контролю їх концентрації є створення хімічних сенсорів на основі електропровідних

полімерів (ЕПП), зокрема поліаніліну (ПАНІ), що швидко реагує на наявність таких сполук зміною електричного опору та інших властивостей. Цей полімер характеризується рядом переваг порівняно з іншими поліспряженими ЕПП, такими як легкість зміни стану допування та електропровідності, хімічна стійкість та термостабільність, простота синтезу і низька вартість. Разом з тим, чистий ПАНІ має такі недоліки як: низькі механічні і плівкоутворюючі властивості, нерозчинність у більшості органічних розчинників, неплавкість. Ефективним шляхом поліпшення властивостей ПАНІ є створення на його основі наноструктурованих композиційних матеріалів з наночастками оксидів металів. Такі гібридні матеріали можуть бути сформовані у вигляді електропровідних шарів, які часто виявляють синергетичний ефект у сенсорних властивостях за рахунок специфічних фізико-хімічних взаємодій на границі поділу полімер-наночастинка та високої результуючої питомої площі поверхні.

Однак, особливості утворення та функціонування таких нанокомпозитів недостатньо вивчені і охарактеризовані, що утруднює їх використання у різних напрямках. Зокрема, відсутня інформація про вплив будови допанту, природи і вмісту наночасток оксидів металу на кінетичні особливості формування нанокомпозитів, молекулярні характеристики ПАНІ, що утворюється, та на морфологію, стабільність, електропровідність, сенсорні й інші властивості отримуваних гібридних наноматеріалів. Відповідно, отримання такої інформації, її аналіз та застосування з метою контрольованого створення гібридних нанокомпозитів з наперед заданими властивостями на сьогоднішній день є актуальною проблемою.

### **Зв'язок з науковими програмами, планами, темами**

Робота була виконана в рамках українсько-французького проекту щодо аспірантури зі спільним керівництвом, на основі діючої угоди про міжнародне співробітництво між університетом Лілль 1 (Франція), Мін-де-Дуе (Франція) і Інститутом біоорганічної хімії та нафтохімії Національної Академії Наук України (ІБОНХ НАН України, Україна), а також згідно до планів ІБОНХ НАН України у відповідності до науково-дослідних робіт: «Синтез та дослідження

гібридних нанокompозитів на основі електропровідних полімерів з регульованою структурою та властивостями» (2010 – 2014 pp., №0112U005144); «Утворення, властивості та взаємодії нанокompозитів електропровідних полімерів і біоактивних сполук у гетеро фазних системах» (2013 – 2017 pp., №0113U003093); «Сенсорні прилади для медико-екологічних та промислово-технологічних потреб: метрологічне забезпечення та дослідна експлуатація» (2013 – 2017 pp., №0115U002691).

**Метою роботи** було встановлення особливостей утворення та властивостей наноструктурованих композиційних матеріалів на основі електропровідних полімерів і наночастинок оксидів металів, чутливих до аміаку та амінів.

Для досягнення цієї мети необхідно було вирішити такі **задачі**:

- Встановити особливості формування фази ПАНІ на поверхні наночастинок оксидів металів на основі аналізу змін окисно-відновлювального потенціалу та рН полімеризаційного середовища.
- Визначити вплив ряду сульфокислот-допантів і наночастинок оксидів  $TiO_2$  (анатазу, рутилу) та  $SnO_2$  на кінетику процесу полімеризації аніліну та провести порівняльний аналіз властивостей та морфології отриманих матеріалів.
- Встановити вплив допantu та неорганічної фази (наночасток оксидів) на молекулярні характеристики та стан фази електропровідного полімеру у синтезованих нанокompозитах.
- Показати зв'язок властивостей синтезованих нанокompозитів з їх кількісним і якісним складом, морфологією та структурою.
- Визначити оптимальні співвідношення полімеру та наночастинок і умови для формування нанокompозитів з найкращими сенсорними характеристиками для детектування аміаку та амінів.
- З'ясувати вплив природи допantu, вмісту і природи електропровідного полімеру та наночастинок на сенсорні та інші властивості отриманих гібридних матеріалів.



- Дослідити ефективність хімічно синтезованих нанокompозитів порівняно з механічно змішаними аналогами.
- Охарактеризувати стійкість синтезованих матеріалів до дії ультрафіолетового (УФ) опромінення.

*Об'єктом дослідження* є процес формування гібридних наноструктурованих композитів на основі електропровідних полімерів і наночастинок оксидів металів.

*Предметом дослідження* є нанокompозитні матеріали на основі поліаніліну та поліпіролу і наночастинок оксидів металів для детектування аміаку та амінів.

*Методи дослідження*, що використовуються в роботі, включають: потенціометричний (редокс потенціал) та рН моніторинг, інфрачервону (FTIR) і електронну спектроскопії при визначенні складу, ступеня окиснення полімеру і виходу продукту, сканувальну (SEM) та трансмісійну (TEM) електронну мікроскопію для дослідження структури і морфології матеріалів, термогравіметрію (ТГ) і диференційний термічний аналіз (ДТА) для дослідження термоокиснювальної стабільності матеріалів, рідинну хроматографію зі спектрофотометричною реєстрацією для встановлення молекулярної маси поліаніліну, вимірювання електропровідності та сенсорні дослідження синтезованих нанокompозитів.

#### **Наукова новизна одержаних результатів:**

- Розроблено новий підхід до дослідження кінетики процесу полімеризації аніліну із застосуванням одночасного моніторингу редокс потенціалу та рН реакційного середовища.
- Вперше встановлено лінійну кореляцію між вмістом наночастинок оксидів металів у реакційному середовищі та зворотними величинами тривалості окремих стадій полімеризації аніліну.
- Вперше показано вплив ряду сульфокислот-допантів та лаурилсульфату, вмісту і природи наночастинок оксидів металів ( $\text{TiO}_2$  рutil та анатаз,  $\text{SnO}_2$ ) на кінетику хімічної полімеризації аніліну та

оцінено величину констант швидкості реакції.

- Вперше встановлено вплив допанту та наночасток оксидів на молекулярну масу, молекулярно-масовий розподіл та ступінь окиснення поліаніліну у синтезованих нанокompозитах з морфологією ядро-оболонка.
- Вперше встановлено вищу ефективність у сенсорних вимірюваннях хімічно синтезованих нанокompозитів порівняно з механічно змішаними аналогами та чистими полімерами.
- Вперше знайдено, що дія УФ опромінення веде до фотодеградації та зміни експлуатаційних характеристик синтезованих матеріалів.

### **Практичне значення одержаних результатів**

Запропоновані підходи до контрольованого формування наноструктурованих композитів на основі ЕПП та оксидів металів зі структурою «ядро-оболонка» можуть бути покладені в основу технології виробництва таких матеріалів із наперед заданими властивостями. Розроблені нові електропровідні гібридні матеріали можуть бути використані як активні шари у виробництві хеморезистивних датчиків на аміак та аміни. Встановлені особливості фотохімічної деградації нанокompозитів ПАНІ з оксидами металів необхідно враховувати при прогнозуванні стабільності не тільки їх сенсорних, але й фотокаталітичних властивостей.

### **Особистий внесок здобувача**

Постановка задач роботи, планування та аналіз експериментів проводились спільно з керівниками роботи д.х.н. проф. Пудом О.А (ІБОНХ НАН України), проф. Коддевілем П. (Мін-де-Дуе), проф. Вожкієвичем Ж.-Л. (Мін-де-Дуе). Кінетичні та ІЧ дослідження проводились за участі к.х.н. с.н.с. Огурцова М.О. (ІБОНХ НАН України) та д.х.н. Вдовенко С.І. (ІБОНХ НАН України), синтез композитів ПАНІ та поліпіролу та шарів ZnO проводились за участі к.х.н. Носкова Ю.В. (ІБОНХ НАН України) та к.т.н. Сидорова Д.О. (ІБОНХ НАН України). Визначення молекулярної маси ПАНІ проведено за участі к.х.н. Дударенко Г.В (Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН

України). Проведення рентгенографічних досліджень здійснено за участі д.х.н. Ільїна В.Г. (Інститут фізичної хімії ім. Л.В.Писаржевського НАН України). Фотохімічні дослідження здійснено за участі к.ф.-м.н. Пирятинського Ю.П. (Інститут фізики НАН України). Дослідження морфології методом ТЕМ здійснено за участі к.б.н. Войчука С.І. (Інститут мікробіології і вірусології ім. Д.К.Заболотного НАН України). Дослідження морфології методом СЕМ здійснено за участі Бетранку Д. (Мін-де-Дуе). Сенсорні дослідження проведено за участі Редон Н. (Мін-де-Дуе).

### **Апробація результатів дисертації**

Результати досліджень, представлені в дисертації, оприлюднено на 7 конференціях: Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering «OMEE-2012» (Львів, Україна, 2012); International conference of European Materials Research Society «E-MRS 2013 Fall Meeting» (Варшава, Польща, 2013); XXIX наукова конференція з біоорганічної хімії та нафтохімії (Київ, Україна, 2014); International conference of European Materials Research Society «E-MRS 2015 Spring Meeting» (Лілль, Франція, 2015); The International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» (Львів, Україна, 2015); International conference of European Materials Research Society «E-MRS 2016 Spring Meeting» (Лілль, Франція, 2016); International Conference Electronic processes in organic and inorganic materials «ICEPOM-10» (Тернопіль, Україна, 2016).

### **Публікації**

За результатами дисертації опубліковано 12 наукових праць, у т.ч. 5 статей у фахових виданнях, 7 матеріалів конференцій.

### **Структура та обсяг дисертації**

Дисертація складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел. Робота викладена на 145 сторінках (обсяг основного тексту – 122 сторінки) і включає в себе 72 рисунки, 12 таблиць, 307 найменувань у списку літератури.

## РОЗДІЛ 1

### СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ

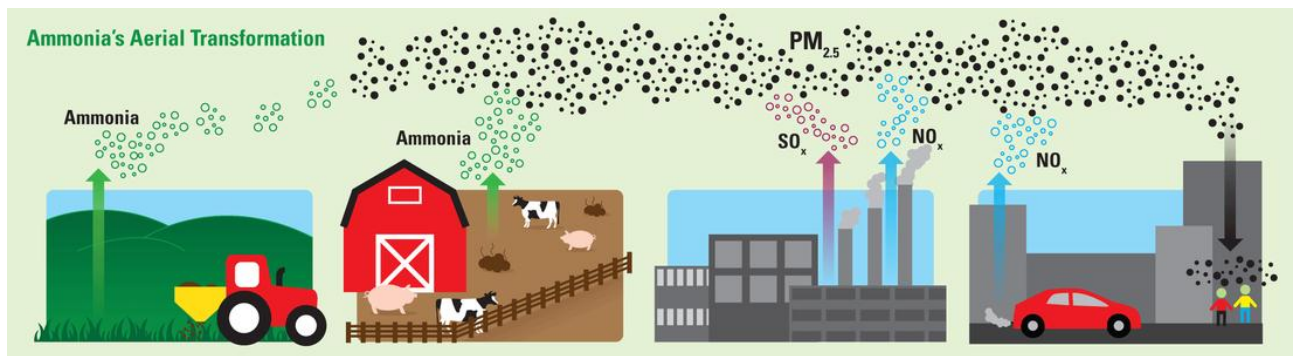
#### 1.1. Екологічні міркування та охорона здоров'я

Термін «атмосферне забруднення» застосовується у випадку, коли концентрація деяких компонентів атмосфери перевищує норму (в результаті дії природних або антропогенних чинників) і негативно впливає на живі організми та навколишнє середовище [1]. Забруднюючі речовини, виникнення яких можна спостерігати безпосередньо в процесі діяльності людини, класифікують як *первинні забрудники*. При потраплянні в атмосферу вони взаємодіють один з одним і навколишнім середовищем різними способами залежно від температури, вологості та інших умов, формуючи *вторинні забрудники* [2]. Зокрема, поглинання сонячного світла веде до формування радикалів таких як \*OH, \*NO<sub>3</sub>; O<sub>3</sub>, проміжних перокси-радикалів (\*RO<sub>2</sub>), \*R=H тощо [3].

Основне забруднення повітря в містах і сільській місцевості, в залежності від регіону, зазвичай пов'язане з діяльністю транспорту (CO<sub>x</sub>, аерозолі); промисловості й електростанцій, очисних заводів (SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, леткі органічні речовини); природними процесами (вулканічні виверження, морські бризки, пилові бури) і сільськогосподарським сектором, що є основним джерелом (> 93,7%) аміаку і амінів [4, 5]. Значна частина від загального виділення аміаку пов'язана з перетворенням ферментом уреазою продуктів життєдіяльності домашньої худоби й птиці. Не менш важливим джерелом аміаку є внесені до ґрунту азотні та натуральні органічні добрива. В обох випадках азот перетворюється або в амоній (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) в умовах кислого/нейтрального середовища, або аміак (NH<sub>3</sub>) при більш високих рівнях рН [6].

Відомо [7], що аміак може поширюватися на сотні кілометрів від джерела його виникнення. Так, національна дослідницька рада США зазначає, що виділення аміаку є одним з основних факторів, що впливають на якість повітря і становить собою проблему глобального масштабу [7]. Атмосферне осадження

$\text{NH}_3$  призводить до евтрофікації поверхневих вод, що сприяє росту водоростей (цвітіння води), викликає дефіцит кисню та призводить до заморів риби і тварин [6, 8]. Окрім негативного впливу на воду, ґрунт і рослини, аміак може реагувати з іншими сполуками з утворенням твердих часток, в основному типу  $\text{PM}_{2.5}$  і менших (рис. 1.1). Їх невеликий розмір сприяє легкому проникненню вглиб легенів, призводячи до респіраторних і серцево-судинних захворювань [6, 9].



**Рис. 1.1.** Процес утворення твердих часток. Аміак (зелений) реагує з оксидами сірки (червоний) і азоту (синій) [9]

Результати вимірювань, отримані на мережею з 50 станцій, що охоплює райони Азії, Африки, Південної Америки і Європи, свідчать про те, що глобальна концентрація аміаку знаходиться в межах 1 – 20 ppb [10, 11]. У той же час, локальні концентрації, особливо поблизу сільськогосподарських об'єктів, можуть бути на порядок вищими. Згідно з даними, наведеними авторами [12], у свинарниках концентрація аміаку може досягати 47 ppm. Крім того, відразу після внесення добрив у ґрунт, фонові концентрації аміаку можуть тимчасово зростати до 3000 ppm [13]. Таким чином, сільські жителі можуть тривалий час зазнати впливу широкого діапазону концентрацій від 280 ppb до 88 ppm [14]. Ці значення значно перевищують загальноприйняті стандарти різних країн (табл. 1.1) [15, 16].

Недавні дослідження показали також зв'язок між складом видихуваного повітря і патологіями в тілі людини [17]. Так, підвищена концентрація аміаку, що є одним із продуктів процесу азотистого обміну, може бути пов'язана з дисфункціями печінки [18]. У випадку порушень метаболізму аміаку

Таблиця 1.1

**Припустимі концентрації аміаку в різних країнах\***

	Україна	ЄС	Франція	Германія	США
TWA	25 ppm	20 ppm	10 ppm	20 ppm	25 ppm
STEL	–	50 ppm	20 ppm	–	35 ppm

\*TWA – середньодобова концентрація; STEL – максимальна разова концентрація.

спостерігається ріст його рівня в крові, що дуже часто призводить до печіночної енцефалопатії, когнітивних порушень, коми, а в деяких випадках веде до смерті [19]. Беручи до уваги наявність інтенсивного газообміну в легенях між кров'ю і альвеолярним повітрям, авторами [20, 21] показано принципову можливість відслідковувати аміак у видихуваному повітрі. Зокрема, типовий діапазон його концентрацій становить від 50 ppb до 3 ppm, залежно від стану здоров'я пацієнтів, їх метаболічної активності, приймаємих ліків, дієти та інших факторів [22]. Таким чином, розроблювальні перспективні методики вимірювання повинні бути досить чутливими до аміаку і, разом з тим, нечутливими до інших складових видихуваного повітря [17]. Останнє є надзвичайно важливим, оскільки видихуване людиною повітря являє собою суміш більш ніж 1000 різних летючих сполук [23, 24]. Зокрема, таких амінів як ди- і триметиламін, що є біомаркерами характерними для ниркової недостатності, включаючи уремію (сечокрів'я) [25, 26]. Крім того, як відомо, аміни є алкіл- або арил- заміщеними похідними аміаку, що являють собою більш небезпечний клас речовин [27] і при контакті з якими можуть виникати подразнення шкіри і очей, дерматити [28-30]. Багато ароматичних амінів мають канцерогенні [31, 32], мутагенні і/або гемотоксичні ефекти [33, 34]. У зв'язку з цим їх широке промислове використання при виробництві пестицидів, гум, ліків, фарб і пігментів тощо веде до підвищеного ризику отруєння в процесі трудової діяльності [35]. Через відмінність фізичних властивостей аміни можуть бути присутніми у повітрі у вигляді парів і/або аерозолів [36]. Таким

чином, можливе завдання шкоди здоров'ю персоналу не тільки під час виробництва, але й на етапах транспортування або під час безпосереднього використання аміновмісних сільськогосподарських хімікатів [37, 38].

Дослідження Всесвітньої організації охорони здоров'я (ВООЗ) показали, що забруднення повітря щорічно вбиває більш ніж 7 000 000 людей [39]. Тому, дуже важливо не тільки контролювати викиди забруднюючих речовин, але й відстежувати їхню концентрацію на робочих місцях. Рішення цих завдань неможливе без розробки нових підходів до вимірювань концентрації шкідливих речовин. У зв'язку з цим, створення компактних пристроїв здатних швидко вимірювати концентрацію й вчасно попереджати про перевищення припустимого порога є актуальною на сьогоднішній день задачею.

## **1.2. Методи визначення концентрацій аміаку/амінів**

Висока токсичність аміаку й амінів, разом з їхніми низькими гранично допустимими концентраціями (ГДК) із зазвичай бажаною можливістю автоматизованого *in situ* аналізу, привела до розвитку великої кількості аналітичних методів заснованих на різних фізичних і хімічних принципах. Деякі з найбільш важливих методів коротко описані нижче.

**1.2.1. Хроматографія.** Використання хроматографів з різними приставками-детекторами є одним з найпоширеніших аналітичних методів на сьогоднішній день. Хроматографія, по суті, представляє собою фракційну перегонку складних сумішей. Досліджуваний зразок розчиняється в рідині/газі («рухлива фаза»), що входить у контакт зі «стаціонарною» рідкою/твердою фазою [3]. Відмінність у спорідненості компонентів суміші до стаціонарної фази веде до того, що вони елюються (вимиваються) один за одним у різний час [40], що спрощує їх кількісне визначення. Більшість використовуваних детекторів іонізують зразок, з наступним розподілом по масі, заряду або формі іонів, що утворюються. Найбільше поширення отримали рішення з полум'яно-іонізаційним детектором [41, 42], електронно-захоплючим детектором [43],

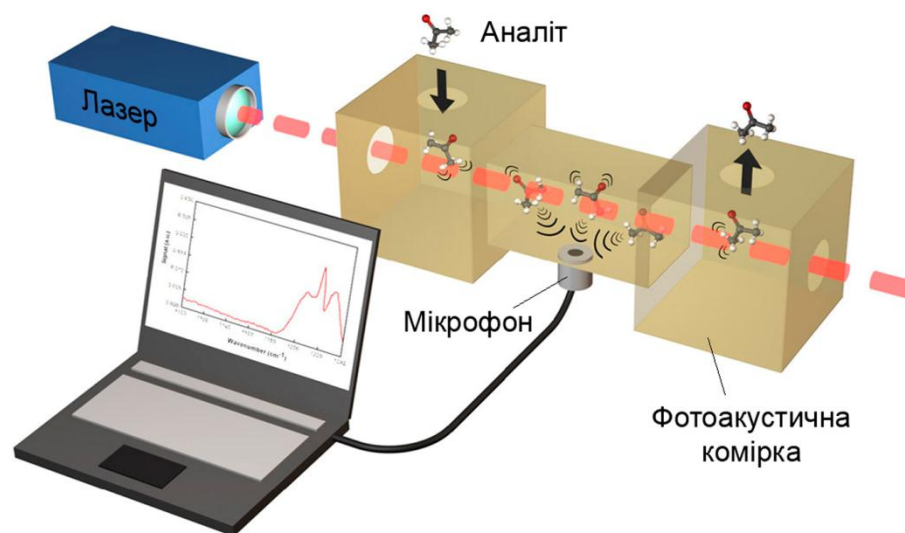
мас-спектрометром [2, 44], іонізаційним мас-спектрометром [45]; а також комбінації даних методів [46]. Основними недоліками є використання дорогого, громіздкого і складного обладнання; необхідність попередньої окремої стадії збору й транспортування зразка, що підвищує імовірність його забруднення або втрати; попередня дериватизація при розділенні складних амінів [47]. Крім того, велика кількість ручних операцій зазвичай призводить до втрати низькомолекулярної фракції, що негативно позначається на точності аналізу [41, 44].

**1.2.2. Колориметричні сенсорні матриці.** Ще одним методом, запропонованим для швидкого й селективного розпізнавання широкого спектра речовин, є колориметричні сенсорні матриці. Даний підхід включає використання масиву сенсорів, отриманих нанесенням хемочутливих пігментів (напр. металопорфіринів) [48] на різні інертні підложки (силікагель, папір, нейлон, фторопласт тощо) [49-51] і дозволяє візуально ідентифікувати широкий спектр речовин – спирти, аміни, ефіри, фосфіни, арени, кетони [48]. Принцип роботи полягає в зміні кольору нанесених пігментів у відбитому/поглинутому світлі, після взаємодії з аміаком/амінами і включає кислотно-основні, дипольні,  $\pi$ - $\pi$  взаємодії, а також утворення водневих зв'язків [52, 53]. Отриманий у такий спосіб «відбиток» речовини є унікальним, і може бути кількісно охарактеризований за допомогою цифрової обробки зображення. Таким чином, при визначенні речовин лімітуючим фактором стає число відомих «відбитків», а не сенсорів. Інакше кажучи, немає необхідності у високій селективності кожного окремого сенсора до певного аналіту [54].

У той же час, колориметричний підхід має серйозні недоліки: використовувані матриці – одноразові й не призначені для повторного використання, особливо після впливу високих концентрацій аналітів [49], спроби інтегрування великої кількості хімічно різних пігментів у сенсорну матрицю негативно позначаються на функціональності [53]. Крім того, сенсорний масив реагує на співвідношення, а не на самі компоненти суміші, тобто навіть невеликі зміни складу визначаються як невідома суміш [54].



**1.2.3. Лазерна фотоакустична спектроскопія.** Лазерна фотоакустична спектроскопія є ще одним методом, застосовуваним в області газової сенсорики. Даний метод ґрунтується на ефекті формування звукових хвиль при поглинанні світла молекулами аміаку/амінів. Молекули, що отримали додаткову енергію, переходять у збуджений стан. Повернення на більш низький енергетичний рівень супроводжується зіткненнями молекул і веде до росту загальної температури газу. Якщо промінь світла (лазера) промодулювано по частоті або амплітуді, то температура буде змінюватися періодично, що приведе до періодичної зміни тиску, яку можна спостерігати у вигляді акустичного сигналу за допомогою чутливого мікрофона (рис. 1.2).



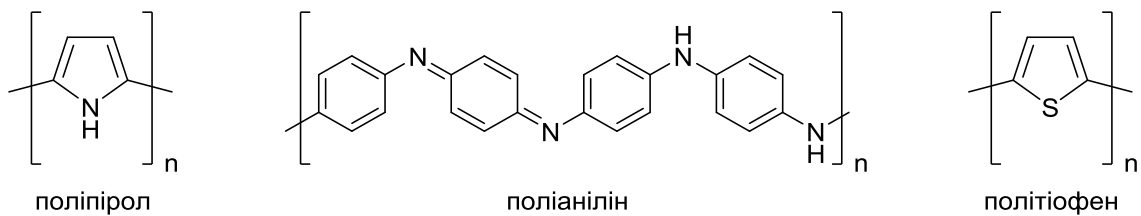
**Рис. 1.2.** Схема фотоакустичної комірки

Метод відрізняється високою селективністю у зв'язку з можливістю роботи приблизно у 120 дискретних довжинах хвиль в діапазоні 9 – 11 мкм [55, 56] і високу чутливість, пропорційну потужності лазера [56, 57]. У той же час, високе енергоспоживання та великі габарити застосовуваних у фотоакустичних газових системах вуглекислотних лазерів [55], проблема шуму й амплітудних коливань джерел струму [57], що призводять до росту фонових шумів [58], обмежують область можливих застосувань таких пристроїв.

**1.2.4. Хімічні сенсори.** Рішення на основі сенсорів дають можливість швидкого локального детектування аналітів у реальному часі і є багатообіцяючою й дешевою альтернативою трудомістким лабораторним методам. Ключовою властивістю таких пристроїв є можливість оборотно змінювати свої характеристики при хімічних або фізико-хімічних взаємодіях з компонентами атмосфери. Таким чином, досить просте перетворення хімічних змін в електричний сигнал може ефективно використовуватися для визначення концентрацій аміаку та амінів. Застосовувані на сьогоднішній день системи включають як електрохімічні [59-61], так і велику кількість хімічних датчиків, представлених оптичними [62, 63], п'єзоелектричними [64-69], транзисторами або діодами [70-73] і хеморезистивними датчиками. Останні можуть бути як металоксидними так і полімерними.

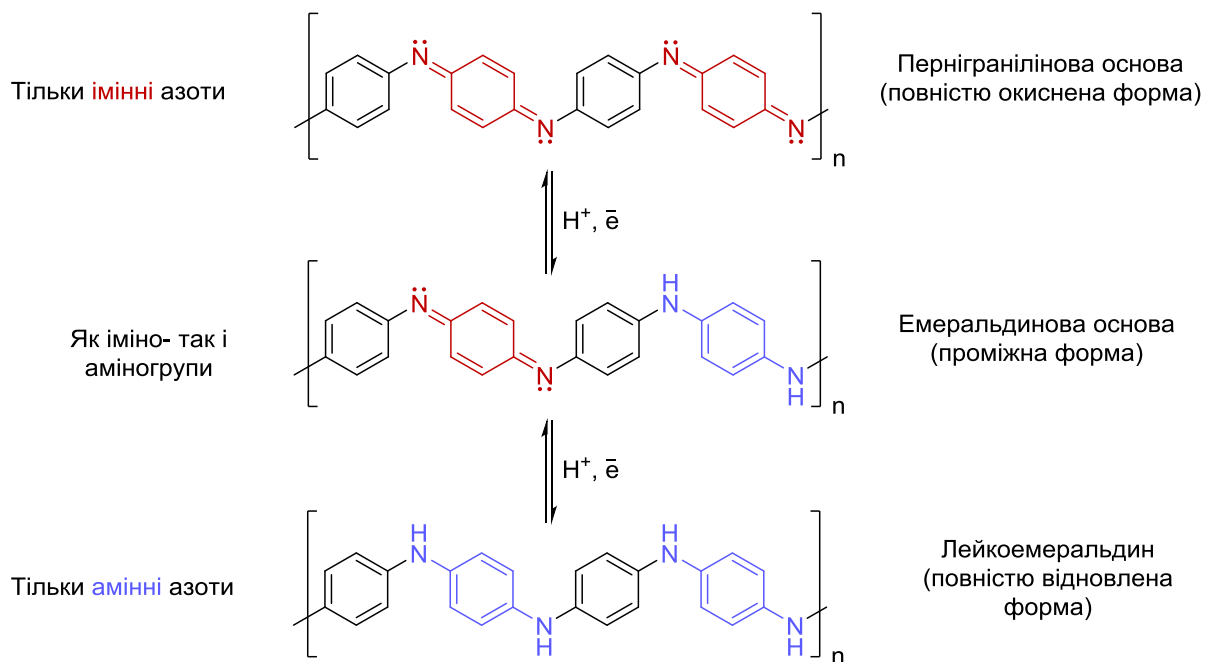
Принцип дії металоксидних сенсорів ( $ZnO$ ,  $SnO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ;  $NiO$ ,  $CoO$ ), заснований на взаємодії адсорбованого газу з носіями заряду в зоні провідності напівпровідника: рівень електропровідності є функцією від ступеня заповнення поверхні. Основні переваги таких сенсорів – висока швидкість відгуку й регенерації, а також можливість прямої інтеграції у вимірювальну схему по КМОП технології. Основні недоліки – висока робоча температура (200 – 500 °C), що веде до підвищеного енергоспоживання, складність і дорожнеча устаткування для їхнього виробництва, залежність чутливості та селективності від робочої температури і розміру зерна оксиду. Крім того, можливе отруєння сенсора сіркою й етанолом [74, 75]. Електропровідні полімери (ЕПП), такі як поліпірол (ПП), поліанілін (ПАНІ), політіюфен (ПТ) (рис. 1.3) і їхні похідні, використовуються в якості активних шарів газових сенсорів з початку 1980-х [68] завдяки високій чутливості, відносній простоті синтезу й можливості роботи при температурі навколишнього середовища [76].

Незважаючи на великий потенціал застосовності ПТ у сенсорах, він має ряд недоліків, зокрема, необхідність використання апротонних середовищ і строгий контроль параметрів синтезу, проблеми з стереорегулярністю й високу ціну мономера. Тому інші представники ЕПП, а саме, ПАНІ й ПП



**Рис. 1.3.** Структура електропровідних полімерів

використовуються значно частіше [77, 78]. Разом з тим, активні шари на основі поліпіролу мають низьку чутливість і високий час спрацьовування, а також відрізняються неповною десорбцією молекул аналіту, що призводить до неповної оборотності сенсорного відгуку [79]. У зв'язку з цим, незважаючи на приблизно однакову стійкість до навколишнього середовища й ціну, значно більшою популярністю користується ПАНІ. Варто відзначити, що термін ПАНІ в літературі звичайно пов'язують з однією з можливих хімічних структур полімеру, що має проміжний ступень окиснення і носить назву емеральдин (рис. 1.4).

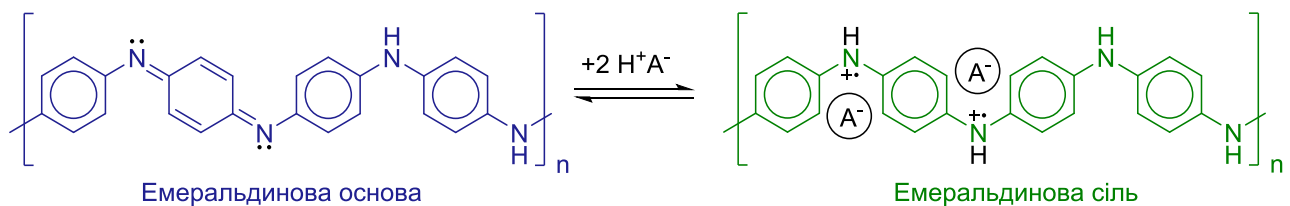


**Рис. 1.4.** Різні форми ПАНІ і їх взаємоперетворення

Проміжна емеральдинова форма ПАНІ містить у своїй структурі як імінні так і амінні азоти. На відміну від інших полімерів, це дає додаткову можливість керування рівнем електропровідності шляхом допування. Даний процес

представляє собою реакцію нейтралізації емеральдинової основи кислотою, у результаті чого утворюється сіль емеральдину, що характеризується більш високою електропровідністю (рис. 1.5).

Перевага добування в порівнянні з окисно-відновними реакціями, використовуваними у випадку поліпіролу й політіофену, полягає в тому, що полімери в крайніх ступенях окиснення нестійкі, що негативно позначається на сталості рівня електропровідності. У той же час ПАНІ, у формі емеральдину дуже стабільний. Варто відзначити, що реакція добування оборотна, що, у свою чергу, може бути використано в області сенсорики.



**Рис. 1.5.** Процес протонування/депротонування емеральдинової основи

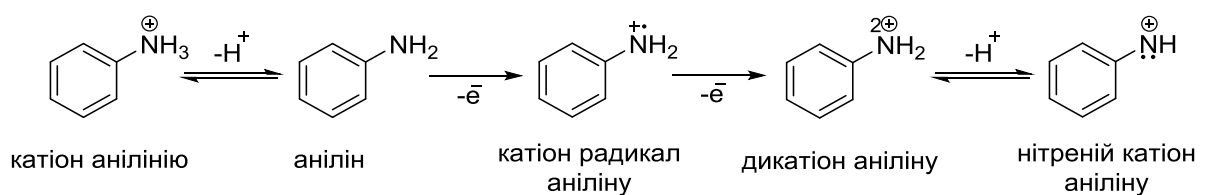
ЕПП отримують здебільшого шляхом хімічного або електрохімічного синтезу в присутності різних кислот-допантів, а структура їх молекулярних ланцюгів може бути легко модифікована шляхом кополімеризації або прищеплюванням. У той же час, метрологічні характеристики сенсорів значно відрізняються в опублікованих роботах і сильно залежать від методу та обраних умов синтезу [80, 81]. Імовірно, дане варіювання параметрів пояснюється взаємодією факторів різної природи, що здійснюють погано прогнозований вплив на кінетику синтезу й результуючі властивості ПАНІ. Тому всебічне розуміння механізму полімеризації ПАНІ має надзвичайно велике значення для створення нових матеріалів.

### 1.3. Особливості полімеризації аніліну

**1.3.1. Механізм полімеризації аніліну.** Незважаючи на те, що механізм окислювальної полімеризації аніліну вивчався протягом останніх

трьох десятиліть багатьма авторами [82-88] досі не досягнуто консенсусу з цього питання. Основною причиною є необхідність приймати до уваги цілий ряд різних факторів [89]: співвідношення [окисник]: [мономер]: [кислота], природу і концентрацію допantu, тип окисника і розчинника, температуру та режим перемішування, наявність наночастинок – всі ці фактори діють одночасно і значно впливають на результуючу структуру і властивості полімеру. Особливо важливими є висока кислотність полімеризаційного середовища та вибір окисника [89]. Зазвичай у якості окисника використовується пероксидисульфат амонію (АПС), що пов'язано із його високим окиснювальним потенціалом, хорошою розчинністю у воді та високими виходами полімеризації, що досягаються при співвідношенні [АПС]: [анілін] = 1,25:1 [84, 90]. Розглянемо механізм полімеризації аніліну, який є імовірним в умовах синтезу, використаних у даній роботі.

Процес ініціації у кислому середовищі ( $\text{pH} < 2$ ) починається з двохелектронного окиснення аніліну персульфатом амонію. Реакція протікає повільно, оскільки концентрація більш реакційноздатного аніліну є значно нижчою, порівняно до катіонів аніліну, що є домінуючими в даних умовах [88] (рис. 1.6). Процес супроводжується підвищенням температури, кислотності та окисно-відновлювального (редокс) потенціалу реакційної суміші протягом усього індукційного періоду [89, 91].

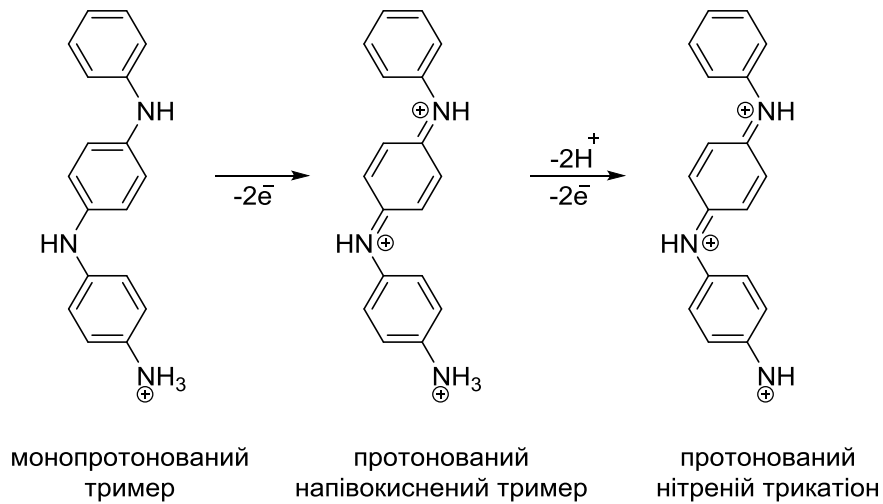


**Рис. 1.6.** Схема утворення катіонів аніліну

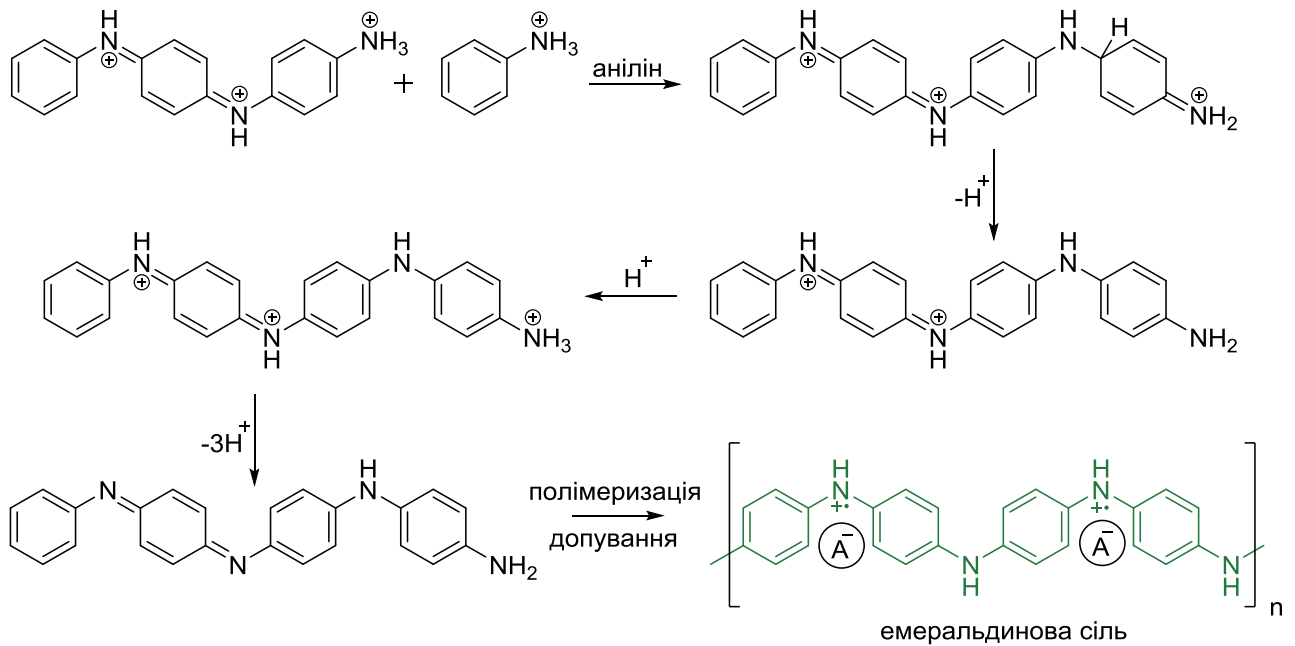
Процес димеризації починається з реакції електрофільного заміщення між катіонами аніліну і мономером, що веде до утворення протонованої форми 4-амінодифеніламіну (4-АДФА). Осатаній значно легше окиснюється, ніж катіон аніліну і піддається швидкому двохелектронному окисненню



включенням катіонів аніліну у зростаючий полімерний ланцюг [88, 94]. Реакція продовжується до вичерпання реагентів та завершується утворенням солі емеральдину (рис. 1.10).



**Рис. 1.9.** Утворення нітрений трикатіону



**Рис. 1.10.** Ріст ланцюга ПАНІ

In situ контроль процесу полімеризації зазвичай здійснюється шляхом вимірювання редокс потенціалу розчину. Групами Мак-Діарміда (MacDiarmid) та Вей (Wei) було використано залежність окисно-відновлювального потенціалу від часу в якості допоміжного інструменту для отримання

додаткової інформації щодо поточного окисно-відновного стану ПАНІ, що дає змогу пролити більше світла на механізм полімеризації аніліну, зокрема на проходження окремих стадій полімеризації [95, 96] їх тривалість і загальну швидкість процесу [91, 96, 97].

### **1.3.2. Процеси самоорганізації при синтезі ПАНІ.**

Структурування матеріалів на нанорівні, як правило, сприяє підвищеній міцності і електропровідності матеріалів, їх реактивності або виникненню нових властивостей [98-102]. У зв'язку з цим, значний інтерес представляє контрольована самоорганізація наноструктур у процесі синтезу без використання матриць-шаблонів. Незважаючи на велику кількість досліджень, присвячених впливу умов синтезу ПАНІ на отримувану структуру полімеру [88, 89, 92, 93, 103-106] механізм самоорганізації як і раніше є предметом наукових дискусій. Найпопулярніші пояснення включають міцелярну і феназинову теорії. Згідно першої, полімеризація протікає на межі розділу фаз міцели/вода, в якій міцели формуються з катіонів аніліну [107-109]. Згідно до феназинової теорії, за рахунок  $\pi$ - $\pi$  взаємодій феназиноподібні побічні продукти полімеризації утворюють стовпчасті агрегати, що слугують в якості полімеризаційного центру, з якого починається ріст нових лінійних ланцюгів [89, 110, 111].

Нещодавно було запропоновано так звану багат шарову теорію, що являє собою спробу об'єднати вищезазначені. Вона заснована на припущенні, що власне ПАНІ притаманні лише три типи структур (нанофібрили, наногранули та наноплощини), що утворюються в залежності від обраних умов синтезу. Рушійною силою процесу їх самозбірки є процеси укладки ланцюгів, утворення водневих зв'язків між ними і одночасне взаємовідштовхування однойменно заряджених частин ланцюгів, що відповідно веде до росту, агломерації та скручування, з утворенням більш складних наноструктур [112].

Використання при полімеризації матриць-шаблонів, таких як наприклад, наночастинки, як правило, веде до прискорення полімеризації за рахунок збільшення поверхні контакту реагентів та інгібування процесів утворення



надмолекулярних структур. Хемосорбція макромолекул ПАНІ в поєднанні з можливістю утворення водневих, донорно-акцепторних, іонних або ковалентних зв'язків в системі наночастинки-полімер [91] пригнічує ріст кристалічної структури притаманної власне ПАНІ. Полімерні ланцюги прив'язуються до поверхні наночастинок, що веде до формування структури «ядро-оболонка» [113, 114]. Не менш важливими факторами, що впливають на результуючу морфологію та властивості утворюваного композита є вихідне значення рН та природа використаного при синтезі окисника [84, 89, 103]. У зв'язку з цим моніторинг параметрів полімеризації має вкрай важливе значення при синтезі наноструктур заданого типу.

**1.3.3. Властивості синтезованого ПАНІ.** Подібно до інших електропровідних полімерів ПАНІ має жорстку структуру за рахунок делокалізації  $\pi$ -електронів уздовж полімерного ланцюга та утворення водневих зв'язків [115]. Більша жорсткість полімерних ланцюгів сприяє агрегації, що веде до додаткового армування за рахунок виникнення численних зв'язків між прямими ділянками сусідніх ланцюгів. В цілому це призводить до утворення неплавної і нерозчинної у більшості розчинників структури з низькими механічними властивостями [116, 117].

Одним з можливих рішень для подолання наведених проблем є використання похідних аніліну. Введення замісників (напр. алкіл-, алкокси- або сульфогруп) помітно впливає на ступінь спряження  $\pi$ -електронів, у результаті чого підвищується гнучкість ланцюга. Разом з тим, поліпшення розчинності супроводжується одночасним зниженням як електропровідності полімеру, так і його молекулярної маси [117].

Виходячи із загальних міркувань, скорочення довжини полімерних ланцюгів призводить до збільшення числа міжланцюгових контактів, що, відповідно, має зменшувати загальну електропровідність. Так, авторами [118] було показано, що значного збільшення молекулярної маси ПАНІ можна досягти при проведенні полімеризації за від'ємних температур. Разом з тим, результати більш пізніх досліджень [104] демонструють незалежність

молекулярної маси поліаніліну та рівня його електропровідності. Це явище було пояснено схильністю ПАНІ до утворення компактної згорнутої структури, після досягнення ланцюгом полімеру певної довжини [119]. Перенесення заряду між такими структурами обмежене і не залежить від молекулярної маси полімеру. Ефективним вирішенням цієї проблеми стало введення т. з. вторинного допantu, здатного змінити конформацію ПАНІ із згорнутої на розгорнуту структуру. Вторинні допанти впливають тільки на конформацію, в той час як електронні, оптичні, магнітні та інші властивостей залежать від вибору первинного допantu [119]. У зв'язку з цим, одним з поширених напрямків щодо поліпшення перероблювальності ПАНІ є використання функціоналізованих кислот, таких як, наприклад, додецилбензолсульфонова (ДБСК) та камфорсульфонова (КСК). Перевагою такого підходу є те, що кислоти у цьому випадку одночасно виконують роль допantu та надають розчинності полімеру у неполярних та/або слабо полярних органічних розчинниках [120, 121].

Разом з тим, з практичної точки зору більш перспективним є формування композитів ПАНІ з різними матеріалами, такими як інші полімери, неорганічні напівпровідники, вуглецеві нанотрубки, метали або магнітні речовини [80, 116]. Такий підхід є одним з найбільш ефективних методів, при якому відбувається значне поліпшення характеристик полімеру без необхідності проведення складних синтезів, а отримувані при цьому гібридні матеріали зазвичай поєднують в собі властивості вихідних компонентів [122]. Крім того, в залежності від використовуваного способу отримання гібридних матеріалів, досить частим є виникнення синергетичного ефекту [123].

#### **1.4. Застосування полімерних матеріалів на основі ПАНІ в області сенсорики**

Застосування електропровідних полімерів у електроніці відкриває широкі перспективи щодо заміни традиційних напівпровідникових компонентів їх

полімерними аналогами. Нові матеріали дешеві, прості у виготовленні, а їх властивості можуть бути задані безпосередньо на стадії синтезу. У зв'язку з цим, значний інтерес представляє використання поліаніліну, що окрім унікального механізму провідності відрізняється високою чутливістю до аміаку і амінів, низькою ціною мономеру та високою стабільністю.

#### **1.4.1. Формування та властивості композитів ПАНІ.**

Найбільш поширені способи отримання композитів ПАНІ включають змішування поліаніліну з інертною матрицею (зазвичай іншим полімером) та полімеризацію аніліну в присутності дисперсних частинок різного розміру і природи. Процес змішування може здійснюватися як у розчині, так і у розплаві. Змішування у розчині надає поліаніліну розчинності за рахунок впливу на його міжланцюгові водневі зв'язки або систему спряжених зв'язків [124]. Найбільш поширеними є підходи з використанням заміщених похідних ПАНІ [125-128], допуванням функціоналізованими кислотами [120, 121, 129] або розчиненням в амідних розчинниках [130-132]. При змішуванні у розплаві, суміш ПАНІ з термопластичним полімером переробляють методами компресійного формування, інжекції або екструзії [80, 133, 134]. Незважаючи на простоту методу змішування, йому притаманні такі недоліки, як нерівномірність розподілу ПАНІ [135, 136], погіршення властивостей похідних полімеру [137, 138] та можлива термодеградація полімеру [139-141], що роблять синтетичний підхід більш привабливим.

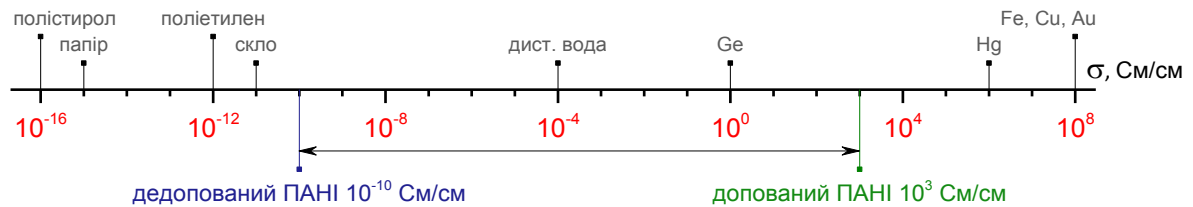
Синтетичний підхід, що включає прищеплення полімерів [142-144] та кополімеризацію з іншими мономерами [145, 146], часто використовується для формування композитів шляхом утворення полімерних ланцюгів на поверхні дисперсної фази, що зазвичай веде до утворення структур типу «ядро-оболонка» [91, 147-151] або шляхом електрополімеризації у матриці [152-154]. Останнє є зручним у виробництві біосенсорів і суперконденсаторів за рахунок суворого контролю властивостей отримуваних композитів ПАНІ, запобіганню утворення побічних продуктів і можливістю створення структури з р-п переходом [155-157]. Головною перевагою електрохімічного підходу є те, що

відсутня необхідність у екстракції та очистці продукту від залишків полімеризаційного розчину. Проте, висока вартість електрохімічного і відповідного лабораторного обладнання, проблеми рівномірності покриття у випадку використання електродів великої площі, разом з неможливістю електроосадження ПАНІ на діелектричних матеріалах, роблять цей метод малоприматним для крупномасштабного виробництва.

На відміну від електроосадження, хімічна полімеризація є набагато простішим і дешевшим способом, який не вимагає спеціального і дорогого устаткування [80]. До переваг цього методу також можна віднести високе співвідношення поверхня/об'єм утворюваної структури ядро-оболонка, що може бути сформована з будь-яким типом наночастинок, а також висока гомогенність і низькі пороги перколяції отримуваних (нано)композитів.

Разом з тим, було показано, що структура і властивості ПАНІ сильно залежать від умов синтезу [84, 89, 104, 158, 159]. Крім того, було показано, що вибір допantu значно впливає на сенсорну чутливість ПАНІ до аналітів, структуру та морфологію полімеру, його гідрофобність і провідність [81, 159-161]. Іншою важливою особливістю є необхідність ретельного вибору другого компонента, за рахунок можливості виникнення синергетичного ефекту. Авторами [162-168] продемонстровано істотне поліпшення швидкості відгуку, чутливості, порогу виявлення, стабільності та механічних властивостей за рахунок полімеризації аніліну в присутності наночастинок напівпровідників. Більш того, Гонг та ін. [169] повідомили про формування р-п переходу на межі розподілу полімер-напівпровідник, що дозволяє виявляти шкідливі речовини при екстремально низьких концентраціях.

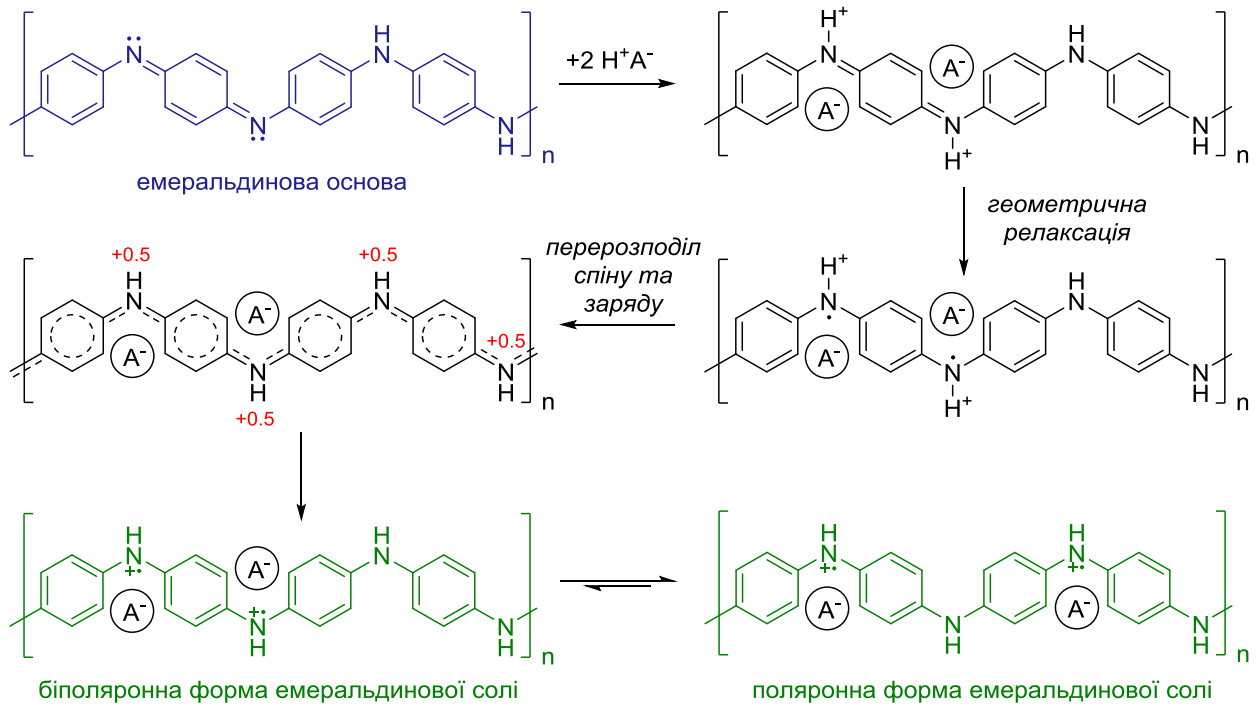
**1.4.2. Поняття допування та механізм провідності ПАНІ.** Залежність фізичних, фізико-хімічних та хімічних властивостей від рівня допування є ключовою особливістю ЕПП. В процесі допування відбувається введення додаткового заряду у систему спряжених зв'язків, що веде до делокалізації  $\pi$ -електронів [170] та впливає як на електропровідність полімеру, так і на його оптичні та магнітні властивості [78, 171] (рис. 1.12).



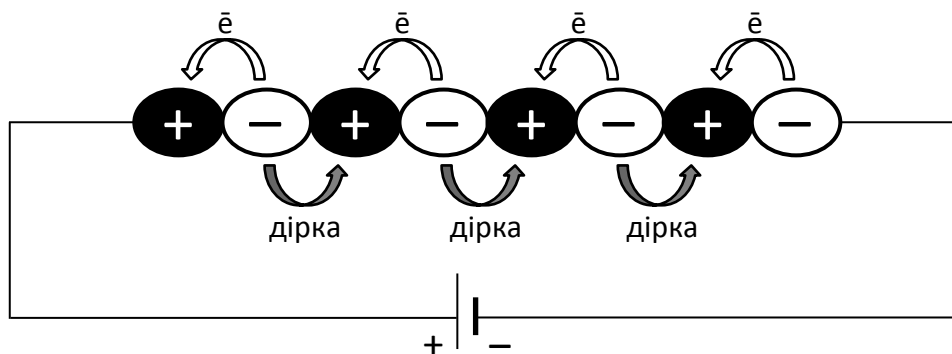
**Рис. 1.12.** Порівняння електропровідності різних матеріалів

Загальним для всіх ЕПП способом надання провідності є зміна їх окисно-відновного стану (т.з. редокс допування), при якому змінюється загальне число електронів у поліспряженій системі. Єдиним полімером, у якому перехід діелектрик-провідник можна реалізувати без зміни числа електронів є ПАНІ [170, 172]. Існування такої можливості обумовлене наявністю у емеральдиновій формі ПАНІ як іміно- так і аміногруп. Вважається [82], що при протонуванні іміногрупи кислотою-допантом, відбувається реорганізація електронної структури полімеру, а саме делокалізація заряду та спінів електронів уздовж полімерного ланцюга. В результаті всі атоми азоту, всі С–N зв'язки і всі кільця  $C_6H_6$  стають ідентичними: кожен атом азоту отримує заряд  $+0,5$ , всі зв'язки азоту стають проміжним між одинарними і подвійними, а всі кільця  $C_6H_6$  набувають структури, проміжної між бензеноїдною та хіноїдною. Результатом процесу є виникнення поляронів – позитивно заряджених структурних одиниць з наполовину заповненими електронними рівнями (рис 1.13).

Поляронна форма, що є ближчою до ідеальної структури, очікувано більш стабільна ніж біполяронна. Електропровідність виникає внаслідок внутрішньо- і міжланцюгового переносу заряду по стрибковому механізму [159, 173-175]. Таким чином, позитивний заряд на катіон радикалі азоту дозволяє розглядати його як носій дірок, а сусідній нейтральний азот, як носій електронів [133]. Стрибок електрону на катіон-радикальний азот компенсує позитивний заряд, але створює нову дірку на місці попередньо нейтрального азоту, з якого даний стрибок відбувся (рис. 1.14). Внаслідок повторення цього процесу по всій довжині ланцюга, виникають протилежно спрямовані потоки електронів і дірок, що веде до появи електропровідності.



**Рис. 1.13.** Перехід діелектрик-провідник при протонуванні кислотою



**Рис. 1.14.** Схема переносу заряду у поліаніліні

Разом з тим, результати недавніх досліджень виявили деякі розбіжності із описаною загальноприйнятою моделлю, що було пояснено існуванням редокс гетерогенності структури ПАНІ [176]. Так, було показано, що розподіл окиснених та відновлених блоків є нерівномірним в об'ємі полімеру [177, 178]. Запропонована модель передбачає співіснування впорядкованих (кристалічних) областей з металічним типом провідності та неупорядкованих (аморфних) непровідних зон полімеру [179-181]. Автори [182] пропонують розглядати полімерний ланцюг як сукупність дефектних послідовностей, що містять окремі повторювані бензеноїдні (B) та хіноїдні (Q) ланки (рис. 1.15). Загальна довжина подібних послідовностей невелика і оцінюється як не більша за 16 ланок.

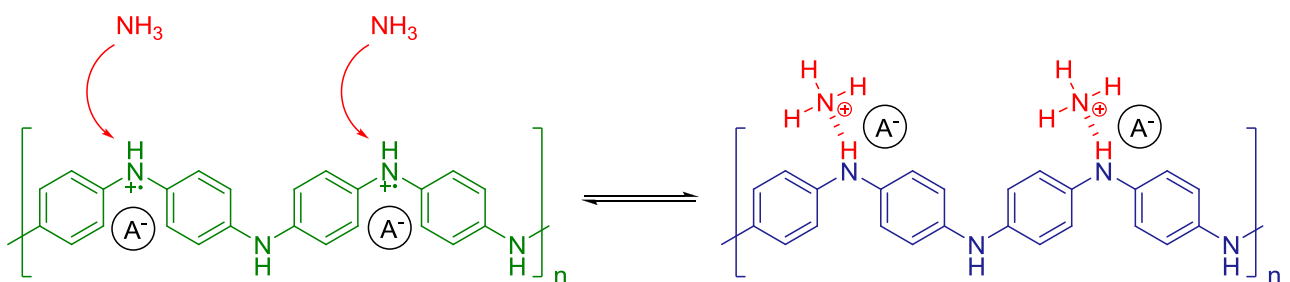
Основною причиною їх появи автори [177] вважають автокаталітичний характер реакції полімеризації аніліну та нелінійність процесів масопереносу.



**Рис. 1.15.** Приклад редокс розподілу у поліаніліні

Таким чином, спостережувані розбіжності між теоретичною та отриманою на практиці структурами ПАНІ в деяких випадках дають змогу пояснити відхилення від прогнозованої поведінки полімеру та більш глибоке розуміння процесів, що відбуваються.

**1.4.3. Принцип детектування аналітів. Ефекти р-п переходу.** Відкриття можливості значного збільшення провідності ПАНІ шляхом обробки його емеральдинової основи кислотою [82], дало новий поштовх розвитку полімерних датчиків на основі ЕПП. Опір в таких пристроях є функцією від ступеня допування, що, в свою чергу, досить легко змінюється в процесі кислотно-основних або донорно-акцепторних взаємодій з аналітами. Зокрема, дана особливість ПАНІ широко використовується для виявлення таких шкідливих для здоров'я людини речовин, як аміак та аміни (рис. 1.16).



**Рис. 1.16.** Реакція ПАНІ з аналітами на прикладі аміаку, відповідальна за формування сенсорного відгуку

Процес взаємодії є оборотним, і після видалення сенсора з атмосфери аміаку відбувається відновлення початкових властивості ПАНІ. Таким чином, досить просте перетворення хімічних змін чутливого шару в електричний сигнал може бути ефективно використане для визначення концентрації

аналітів. Очевидно, що час відгуку сильно залежить від швидкості дифузії аналізуємої речовини в об'єм полімеру. У цьому випадку, окрім фізико-хімічних взаємодій молекул аналіту і ПАНІ, значний вплив мають розмір і форма молекули: малі, сплющені або видовжені молекули значно швидше дифундують ніж молекули сферичної форми [183]. Саме тому такі зміни полімерної структури, що сприяють газопроникності незалежно від молекулярних особливостей аналіту, представляють значний інтерес.

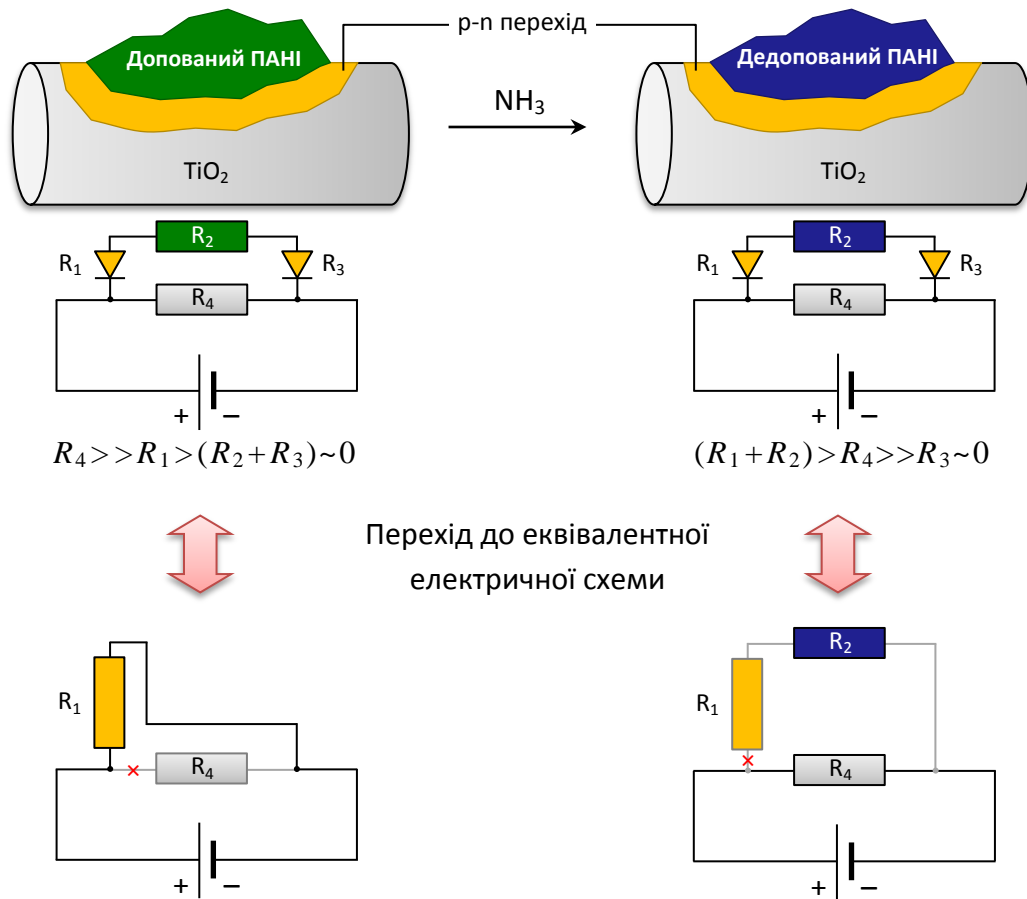
Дослідження в області синтезу впорядкованих наноструктур відкривають нові перспективи в галузі полімерної електроніки, за рахунок можливості формування високопористих полімерних шарів. Проте, більшість таких досліджень в основному стосується теоретичних аспектів синтезу, в той час як відпрацьовані і надійні методи гарантованого отримання бажаних надмолекулярних структур відсутні не тільки у промисловості, а й у лабораторному масштабі [93, 110, 112]. У зв'язку з цим, більш реалістичним підходом на сьогоднішній день є створення композиційних матеріалів [80]. Цей метод є досить поширеним і дозволяє отримати бажані результати простим змішуванням декількох компонентів. У випадку сенсорних матеріалів ситуація є складнішою, оскільки пряме змішування не дає змогу отримати розвинену поверхню полімеру, а лише веде до більш-менш однорідного розподілу компонентів в об'ємі композита, що не гарантує їх взаємодію.

Одним із ефективних шляхів вирішення цієї проблеми є включення наночастинок безпосередньо в полімерну матрицю ПАНІ, що може бути реалізовано шляхом синтезу поліаніліну в присутності дисперсної фази. В отримуваній структурі ядро-оболонка, в якій ядром є наночастинка (напр.  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $SnO_2$  тощо), а оболонка представлена електропровідним полімером, спостерігається більш тісний контакт між компонентами композиційного матеріалу [91, 184]. Крім загального покращення властивостей, даний підхід дозволяє формувати наноккомпозити з високим відношенням площі поверхні до об'єму, що сприяє проникненню молекул аналіту вглиб чутливого шару ПАНІ [76]. У порівнянні з модифікацією молекулярної структури даний підхід



дозволяє уникнути складних багатостадійних хімічних синтезів [123]. Крім того, Гонг та ін. [169] повідомляють про можливість формування діодоподібної наноструктури  $\text{TiO}_2/\text{ПАНІ}$ , що діє як нановимикач електричного струму при взаємодії аміаку з ПАНІ, що значно підвищує чутливість сенсорів і дозволяє виявляти концентрації на рівні десятків ppt. Автори пояснюють механізм наступним чином: при прикладенні напруги до високоомного матеріалу, такого як  $\text{TiO}_2$ , струм, що протікатиме системою буде дуже низьким. Очевидно, що при нанесенні на поверхню напівпровідника більш провідного шару, струм, відповідно до закону Ома, переважно протікатиме у новому шарі з меншим опором. Дана ситуація є справедливою лише у випадку якщо в обох матеріалах носії заряду одного і того ж типу – електрони або дірки.

При нанесенні шару ПАНІ, що є напівпровідником p-типу, на поверхню  $\text{TiO}_2$  (напівпровідник n-типу), формується діодоподібна структура, в якій проходження струму можливе лише в одному напрямку. Еквівалентні електричні кола представлені на рис. 1.17, де  $R_1$  і  $R_3$  опори зворотного і прямого зміщення p-n переходу;  $R_2$  і  $R_4$  – об’ємні опори наночастинок ПАНІ та  $\text{TiO}_2$  відповідно. При постійній напрузі рівняння електричного поля, прикладеного до системи можна записати у вигляді:  $U = I_1(R_1 + R_2 + R_3) = I_2R_4$ . Оскільки фаза ПАНІ є більш провідною, то струм буде протікати переважно через полімер. Враховуючи, що опори прямого зміщення ( $R_3$ ) та власне шару полімеру ( $R_2$ ), значно менші, ніж опір зворотного зміщення ( $R_1$ ), рівняння може бути спрощено до наступного виду:  $U = I_1R_1 = I_2R_4$ . Якщо прикладена напруга буде вищою за значення пробою утвореного діода, спостерігатиметься миттєве зменшення  $R_1$  і, як наслідок, загальне збільшення електропровідності (рис. 1.17 – ліва частина). Процес депротонування ПАНІ, що відбувається при взаємодії з аміаком (рис. 1.16) призводить до істотного збільшення об’ємного опору полімеру  $R_2$ . У певний момент, повний опір ( $R_1 + R_2$ ) буде значно перевищувати опір  $\text{TiO}_2$ . В результаті, протікання струму через шар поліаніліну практично повністю припиниться, і струм протікатиме тільки через  $\text{TiO}_2$ , що приведе до значного падіння загальної сили струму системи (рис. 1.17 – права частина).



**Рис. 1.17.** Виникнення p-n переходу на границі ПАНІ/ТiO<sub>2</sub>

Таким чином, шляхом простої зміни ступеня протонування ПАНІ можна отримувати нанорозмірні вимикачі струму. Крім того, велику кількість таких p-n переходів в об'ємі нанокompозита можна розглядати як послідовність p-n-p або n-p-n переходів, що дає додаткові переваги в порівнянні з іншими матеріалами, використовуваними в газових сенсорах. Отримувані масиви датчиків характеризуються високою чутливістю, та лінійним характером залежності сили сенсорного відгуку від концентрацій аналіту у широкому діапазоні [184]. Разом з тим, певні проблеми, такі, як наприклад, залежність сили відгуку сенсора від вологості, проблеми селективності та відтворюваності характеристик при синтезі все ще залишається невирішеним [65, 75, 183, 185].

### 1.5. Постановка задач дослідження

Аналіз даних, представлених в першому розділі, вказує на важливість вимірювання забруднення повітря шкідливими газами, що мають значний

вплив на здоров'я людини. Однак, більшість сучасних методів вимірювання забруднення повітря мають такі недоліки як: висока ціна, громіздкість і складність використовуваного обладнання, що потребує кваліфікованого персоналу і попереднього забору зразків. Хорошою альтернативою є портативні пристрої, такі як газові датчики на основі електропровідних полімерів. Одним з найбільш перспективних представників ЕПП є поліанілін. Цей полімер поєднує в собі багато унікальних властивостей, найбільш цікавою з яких, з точки зору використання в області сенсорики, є можливість зміни електропровідності ПАНІ у широкому діапазоні за допомогою простої реакції кислотно-основної взаємодії. Разом з тим, чистий ПАНІ має такі недоліки як: низькі механічні і плівкоутворюючі властивості, нерозчинність у більшості органічних розчинників, неплавкість. Ефективним шляхом поліпшення властивостей ПАНІ є створення на його основі наноструктурованих композиційних матеріалів з наночастками оксидів металів. Такі гібридні матеріали можуть бути сформовані у вигляді електропровідних шарів, які часто виявляють синергетичний ефект у сенсорних властивостях за рахунок специфічних фізико-хімічних взаємодій на границі поділу полімер-наночастинка та високої результуючої питомої площі поверхні. Однак, особливості утворення та функціонування таких нанокомпозитів недостатньо вивчені і охарактеризовані, що утруднює їх використання у різних напрямках. Зокрема, відсутня інформація про вплив будови допанту, природи і вмісту наночасток оксидів металу на кінетичні особливості формування нанокомпозитів, молекулярні характеристики ПАНІ, що утворюється, та на морфологію, стабільність, електропровідність, сенсорні та інші властивості отримуваних гібридних наноматеріалів. Відповідно, дана робота присвячена отриманню такої інформації, її аналізу та застосуванню з метою контрольованого створення гібридних нанокомпозитів з наперед заданими властивостями.

## РОЗДІЛ 2

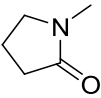
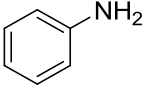
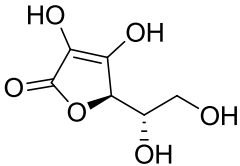
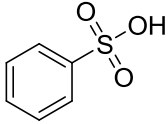
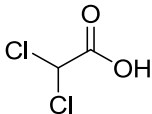
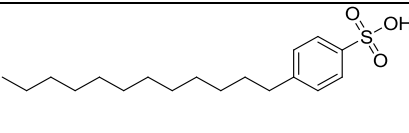
### ОБЄКТИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

#### 2.1. Використані реагенти

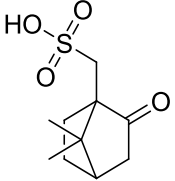
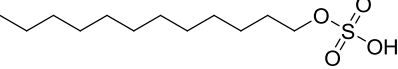
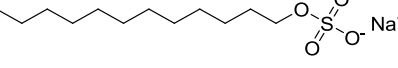
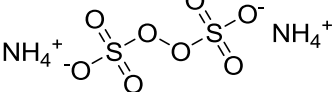

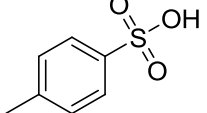
Лаурилсульфат (монодециловий естер сірчаної кислоти) отримували з лаурилсульфату (додецилсульфату) натрію (ЛСН) шляхом реакції з іонообмінною смолою КУ-2-8: 3,5 г ЛСН розчиняли в 50 мл води і пропускали декілька разів через бюретку об'ємом 50 мл, заповнену 18 г катіонообмінної смоли. Регенерація смоли проводилася за допомогою HCl. Концентрацію отриманого лаурилсульфату визначали титруванням NaOH. Всі інші реагенти використовувалися без змін, у вигляді в якому отримувалися. Основні параметри використовуваних реагентів наведені в табл. 2.1.

*Таблиця 2.1*

#### Список використаних реагентів

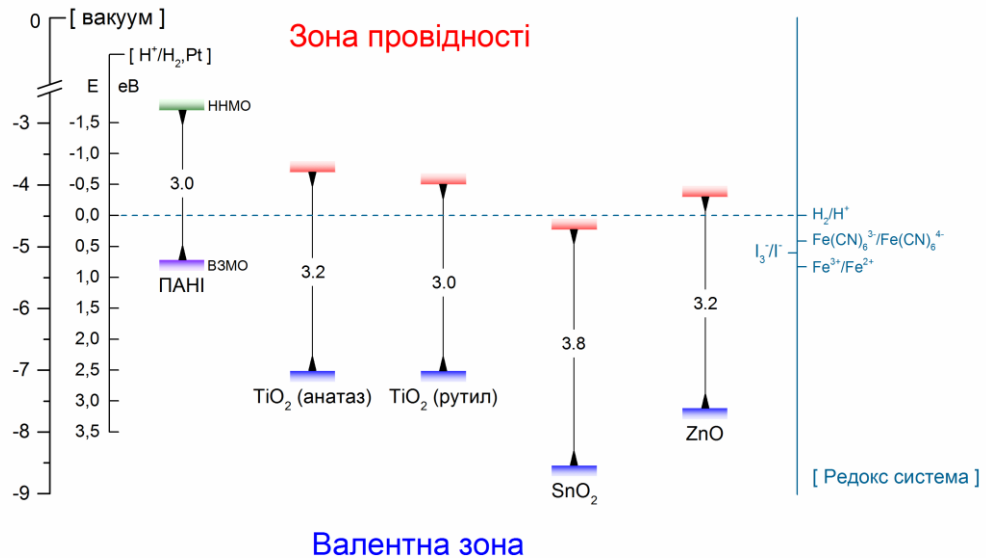
№	Реагент	Структурна формула	Номер CAS	Примітки
1.	N-метилпіролідон		872-50-4	Україна
2.	Анілін		62-53-3	Merck
3.	Аргон	Ar	7440-37-1	Україна
4.	Аскорбінова кислота		50-81-7	Україна
5.	Бензолсульфонова кислота		98-11-3	Aldrich
6.	Дихлороцтова кислота		79-43-6	Aldrich
7.	Додецилбензол-сульфонова кислота		27176-87-0	Acros

Продовж. табл. 2.1

№	Реагент	Структурна формула	Номер CAS	Примітки
8.	Камфорсульфонова кислота		35963-20-3	Aldrich
9.	Кисень	O <sub>2</sub>	7782-44-7	Україна
10.	Лаурилсульфат		151-41-7	–
11.	Лаурилсульфат натрію		151-21-3	Україна
12.	Нітрат калію	KNO <sub>3</sub>	7757-79-1	Україна
13.	Нітрат цинку	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	10196-18-6	Україна
14.	Оксид олова	SnO <sub>2</sub>	18282-10-5	MTI 50 нм
15.	Оксид титану [анатаз]	TiO <sub>2</sub>	98084-96-9	MTI 10 нм, SSA=210 м <sup>2</sup> /г
16.	Оксид титану [рутил]	TiO <sub>2</sub>	1317-80-2	MTI 20 нм
17.	Персульфат амонію		7727-54-0	Україна
18.	Пірол		109-97-7	Aldrich
19.	п-Толуолсульфонова кислота		104-15-4	Aldrich
20.	Соляна кислота	HCl	9004-54-0	Україна
21.	Хлорид заліза (III)	FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	10025-77-1	Україна
22.	Хлорид калію	KCl	7447-40-7	Україна
23.	Хлороформ	CHCl <sub>3</sub>	67-66-3	Україна
24.	Цинк	Zn	7440-66-6	Україна

Положення і ширина заборонених зон використовуваних напівпровідників у водному середовищі при рН = 1, наведені на рис. 2.1. Дані щодо положення вищої зайнятої молекулярної орбіталі (ВЗМО) і нижчої незайнятої молекулярної орбіталі (ННМО) ПАНІ та положення смуг напівпровідників взяті з літератури [186-190]. Шкала енергії вказана відносно стандартного водневого електрода та вакууму, що представляє собою

внутрішню енергію. Для зручності порівняння у правій частині рисунка наведені стандартні електродні потенціали деяких окисно-відновних пар (редокс систем) відносно водневого електрода.



**Рис. 2.1.** Положення і ширина забороненої зони напівпровідників

## 2.2. Методика синтезу

**2.2.1. Синтез чистого ПАНІ.** Синтез ПАНІ проводився шляхом окиснювальної полімеризації аніліну під дією персульфату амонію у водних розчинах кислот-допантів. Готували 120 мл розчину, що містив 0,00054 моль аніліну і 0,00081 моль кислоти-допанту. В якості ініціатора полімеризації використовувався розчин окисника, що містив 0,00336 моль АПС, розчиненого в 40 мл води. Процес полімеризації проводили протягом 24 годин в термостатичному режимі при температурі +10 °С та інтенсивному перемішуванні. Використане молярне співвідношення анілін: окисник: кислота становило 1:1,25:1,5. Отриманий полімер очищали шляхом діалізу через целюлозну мембрану проти дистильованої води протягом 72 годин з наступною сушкою під вакуумом при 60 °С до постійної ваги.

**2.2.2. Синтез нанокompatитів ПАНІ.** При формуванні нанокompatитів застосовувалася методика аналогічна до синтезу чистого ПАНІ

з деякими змінами. Зокрема, процес синтезу включав проведення полімеризації аніліну при постійній температурі 10 °С під дією АПС в присутності наночастинок оксиду металу, диспергованих у розчині солі аніліну з відповідною кислотою-допантом (рис. 2.2). Необхідна кількість наночастинок визначалася виходячи з наступного співвідношення:

$$\% \text{ ПАНІ} = \frac{m_{\text{АН}}}{m_{\text{АН}} + m_{\text{наночаст.}}} \times 100\% ,$$

де  $m_{\text{АН}}$  – маса аніліну у розчині;

$m_{\text{наночаст.}}$  – маса наночастинок у розчині;

$\% \text{ ПАНІ}$  – цільовий масовий вміст ПАНІ (у формі емеральдину) у готовому композиті.

Використане молярне співвідношення анілін: окисник: кислота також становило 1 : 1,25 : 1,5. Отриманий нанокомпозит структури ядро-оболонка очищався діалізом через целюлозну мембрану проти дистильованої води протягом 72 годин з наступною сушкою під вакуумом при 60 °С до постійної ваги.



**Рис. 2.2.** Схема формування нанокомпозита структури «ядро-оболонка»

**2.2.3. Електрохімічний синтез чистого поліпіролу та його гетероструктури.** Електрохімічний синтез плівок поліпіролу проводився з розчину, що містив 0,5 М піролу, розчиненого в 1 М водному розчині КСІ. Перед проведенням полімеризації електроліт барботували аргоном протягом 15 хв. Електроосадження проводилося з використанням потенціостату/ гальваностату ПИ-50-1 у гальваностатичному режимі при

кімнатній температурі і густині струму  $I=0,4 \text{ mA/cm}^2$ . Як електрод порівняння використовували насичений хлорсрібний електрод (Ag/AgCl). Отримані плівки промивалися дистильованою водою. Формування гетероструктур включало вирощування шару вертикально орієнтованих субмікронних стовпчиків ZnO згідно до [191, 192] на поверхні гребінчастих електродів та наступним осадженням на поверхні отриманого шару полімеру. Формування структури ZnO проводили в потенціостатичному режимі при температурі  $t=70 \text{ }^\circ\text{C}$  і потенціалі  $E=-1 \text{ V}$  (відносно Ag/AgCl) з електроліту, що містив  $0,1 \text{ M KNO}_3$  і  $0,05 \text{ M Zn(NO}_3)_2$ . В якості аноду використовували цинкову пластину. Перед формуванням структури ZnO електроліт барботували повітрям протягом 15 хв.

### **2.3. Методи та методики дослідження**

#### **2.3.1. Вимірювання окисно-відновного потенціалу.**

Процес полімеризації аніліну контролювався шляхом безперервного вимірювання рН і редокс потенціалу розчину [95, 96]. Хід реакції, а також початок окремих етапів реєструвався за допомогою багатофункціонального рН/редокс/термометру Greisinger GMH3530 спряженого з комп'ютером. Запис даних відбувався з інтервалом 5 секунд і проводився до встановлення постійного значення редокс потенціалу.

#### **2.3.2. Електронна спектроскопія.**

Зйомку електронних спектрів поглинання здійснювали з допомогою спектрофотометру Varian Cary 50. Визначення полімеризаційного виходу проводили подібно до процедури, описаної авторами [193] з деякою модифікацією, пов'язаною з необхідністю видалення з розчину ПАНІ наночасток оксиду, наявність яких заважала отримувати якісні спектри за рахунок світлорозсіювання. Спочатку готовий порошок чистого ПАНІ та його нанокмполімерів дедопували 0,5% розчином аміачної води. Висушений порошок дедопованого матеріалу відновлювався до лейкомеральдину шляхом розчинення у 5 мл N-метилпірролідону (NMP), що містив 0,5 г аскорбінової кислоти. Отримані розчини лейкомеральдину



центрифугували протягом 15 хв при швидкості 5000 об./хв, для видалення наночастинок оксиду металу. Максимуми поглинання досліджуваних спектрів розчинів лейкоемеральдину (після вирахування спектру NMP) були використані для розрахунків кількості розчиненого ПАНІ і уточнення його вмісту у нанокompозитних матеріалах.

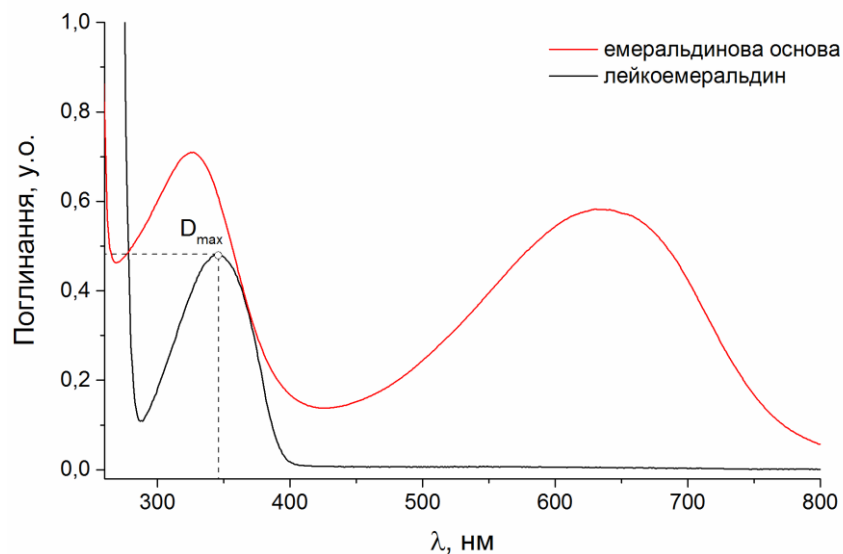
Процедура визначення виходу полімеру ґрунтується на законі Бугера-Ламберта-Бера та використовує попередньо зняту калібрувальну залежність концентрація-поглинання, що в області низьких концентрацій являє собою лінійну залежність і описується наступним рівнянням:

$$D = 0,0073C_{p-ну} + 100,9348,$$

де  $C_{p-ну}$  – концентрація розчину емеральдинової основи;

$D$  – оптична густина розчину.

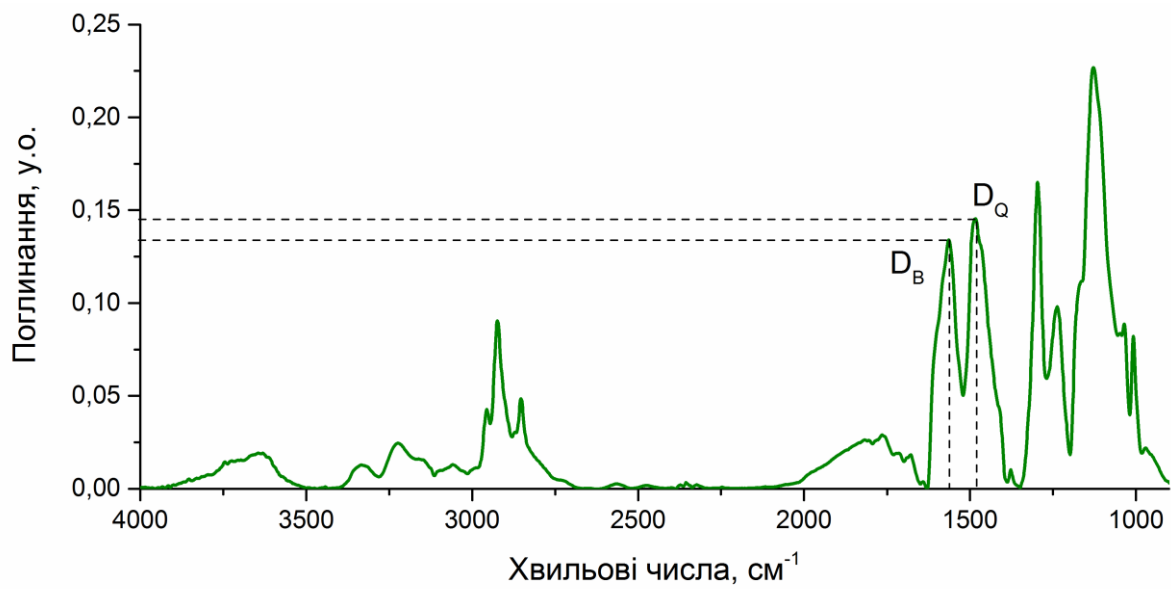
Типовий спектр поглинання ПАНІ наведений на рис. 2.3.



**Рис. 2.3.** Типовий спектр поглинання ПАНІ

**2.3.3. FTIR спектроскопія.** Дослідження матеріалів на основі поліаніліну здійснювалося за допомогою інфрачервоної спектроскопії з Фур'є перетворенням (FTIR) на спектрометрі Bruker Vertex 70 із розділюючою здатністю  $1 \text{ см}^{-1}$ . Для приготування таблеток використовували суміш досліджуваного зразка з KBr. Додатково спектри використовували для отримання інформації щодо ступеня окиснення чистого ПАНІ та його фази у

нанокомпозиті (рис. 2.4) [194-197]. Авторами [198, 199] запропоновано підхід, що розглядає ступінь окиснення як відношення кількості хіноїдних до бензеноїдних структурних одиниць. Разом з тим, більш раціональним є підхід, що розглядає ступінь окиснення (CO) як відношення висот піків поглинання хіноїдних ( $D_Q$ ) до загальної кількості хіноїдних і бензеноїдних ( $D_Q + D_B$ ) структур (формула 2.1).



**Рис. 2.4.** FTIR спектр матеріалу на основі ПАНІ

$$CO = \frac{D_Q}{D_Q + D_B} \quad (2.1)$$

**2.3.4. Молекулярна маса.** Молекулярна маса ПАНІ оцінювалася методом гель-проникаючої хроматографії із застосуванням хроматографу Du Pont LC System 8800 з ультрафіолетовим детектором. Процес підготовки зразків аналогічний до застосованого в спектрофотометричних вимірюваннях (див. 2.3.2). Спочатку готовий порошок чистого ПАНІ та його нанокомпозитів дедопували 0,5% розчином аміачної води. Висушений порошок дедопованого матеріалу відновлювався до лейкомеральдину шляхом розчинення у 5 мл NMP, що містив 0,5 г аскорбінової кислоти. Отримані розчини лейкомеральдину центрифугували протягом 15 хв при швидкості 5000 об./хв,

для видалення наночастинок оксиду металу. Температуру колонки підтримувалася на рівні 50 °С. В якості елюенту використовувався розчин NMP, що містив 0,02 мас.% LiCl.

### **2.3.5. Дослідження структури та морфології.**

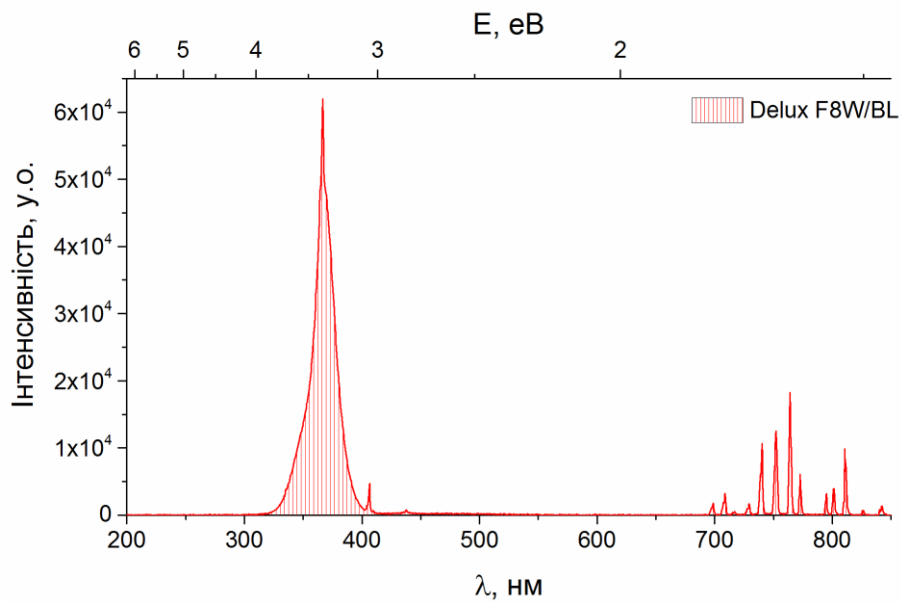
Рентгенографічні дослідження проводилися на автоматичному рентгенівському дифрактометрі з комп'ютерним управлінням ДРОН-3М з CuK $\alpha$  випромінюванням ( $\lambda=1,541 \text{ \AA}$ ). Дані малокутового розсіювання рентгенівських променів представлені у системі координат інтенсивність-вектор розсіювання ( $q$ ), де  $q=(4\pi \cdot \sin\theta)/\lambda$ .

Зображення поверхні зразків отримані методами трансмісійної та сканувальної електронних мікроскопій (ТЕМ і СЕМ) були зняті за допомогою мікроскопів JEOL JEM-1400 і HITACHI S-4300 SE/N відповідно.

**2.3.6. Термоокиснювальна стійкість синтезованих матеріалів.** Дані щодо термостійкості синтезованих полімерних матеріалів [200, 201] отримані на Paulik-Paulik-Erdey Q-дериватографі в атмосфері повітря при швидкості нагріву 10 °С/ хв. Температурний діапазон 25 – 900 °С. Вага зразків становила 50 – 100 мг.

### **2.3.7. Фотостабільність синтезованих матеріалів.**

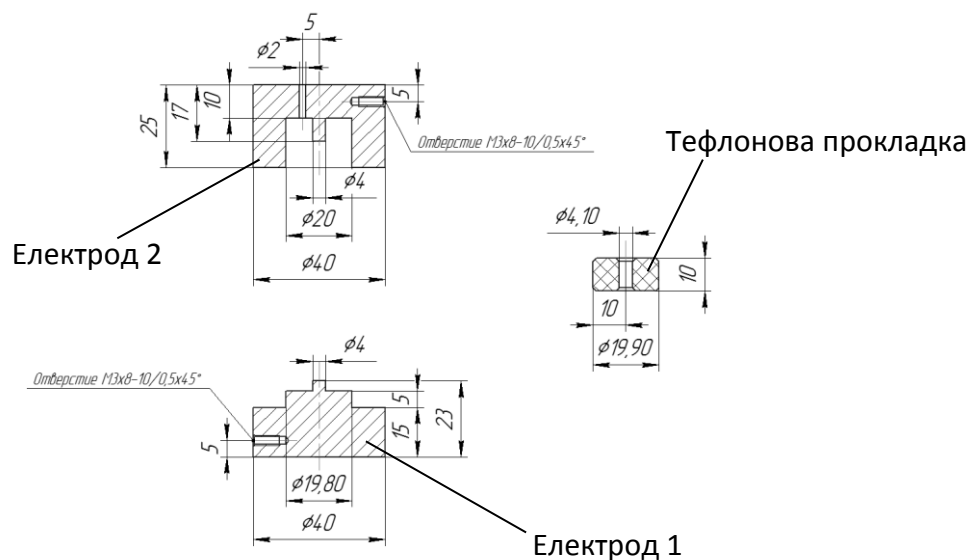
Фотостабільність чистого ПАНІ і його нанокмполімерів з наночастками оксиду металу [202] були досліджені при  $t=18 \text{ °C}$ , RH=40% у закритому від зовнішнього світла боксі з використанням ультрафіолетової лампи потужністю 8 Вт (Delux F8W/BL) з максимумом випромінювання при 367 нм (рис. 2.5), розміщеної на відстані 15 см від зразків. Всі зразки були дисперговані у хлорбензолі і вилиті у чашки Петрі із метою створення рівномірного тонкого шару із загальною площею близько 78,5 см<sup>2</sup>. Опромінення безперервно здійснювалося протягом 2-х тижнів, після чого зразки збирали, дедопували, а отриманий сухий порошок емеральдинової основи розчиняли у NMP. Отримані розчини центрифугували з метою видалення наночасток, та досліджували за допомогою спектрофотометра Varian Cary 50.



**Рис. 2.5.** Спектр флуоресцентної лампи Delux F8W/BL

### 2.3.8. Електропровідність синтезованих матеріалів.

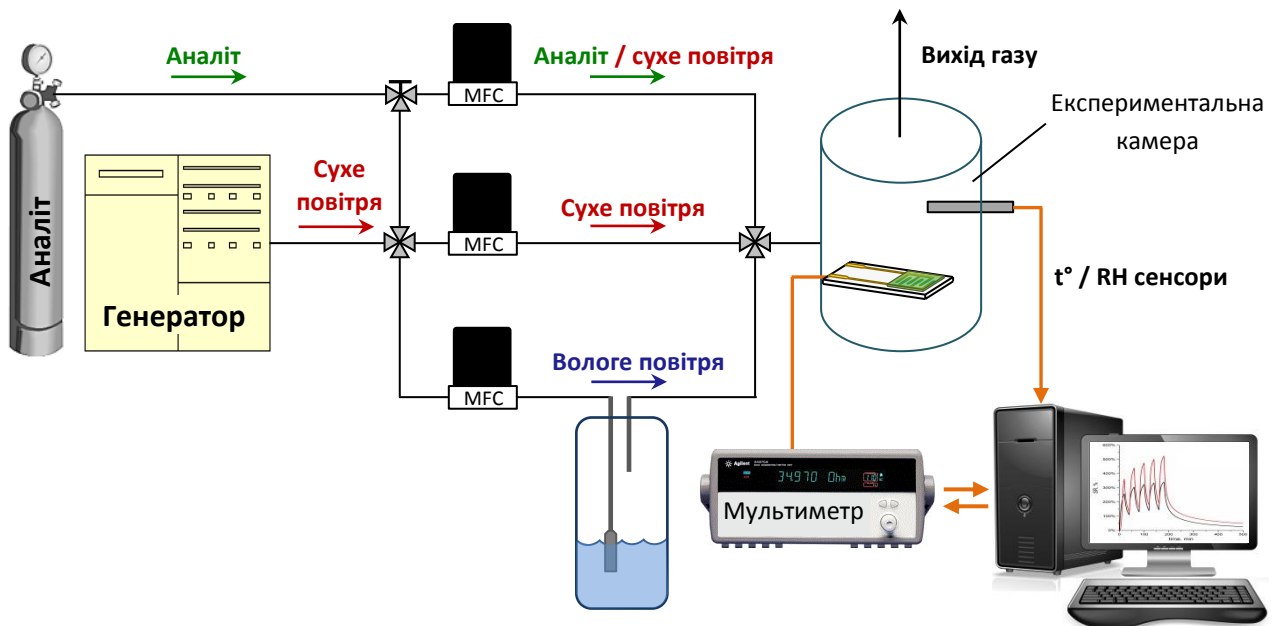
Вимірювання електропровідності порошків синтезованих ЕПП та нанокompозитів здійснювали на їх мініатюрних таблетках діаметром  $d=2,7$  мм, які були спресовані при прикладанні сили  $F=600$  Н. Був застосований підхід із використанням двохелектродної схеми, яка реалізована за допомогою розробленої нами комірки, що дозволяє проводити вимірювання електропровідності на таких таблетках шляхом розміщення між покритими золотом електродами 1 та 2, розділених тефлоновою прокладкою (рис. 2.6).



**Рис. 2.6.** Двохелектродна схема вимірювання електропровідності

Електричний опір вимірювали за допомогою цифрового мультиметру UNI-T UT70D.

**2.3.9. Методика дослідження сенсорних властивостей синтезованих матеріалів.** Сенсорні параметри синтезованих матеріалів оцінювали за допомогою експериментальної системи проточного типу (рис. 2.7) [76, 184].

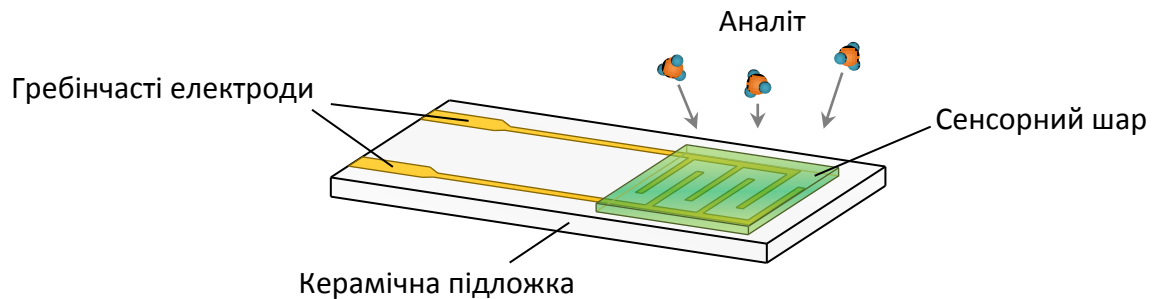


**Рис. 2.7.** Схематичне зображення системи для тестування сенсорних властивостей

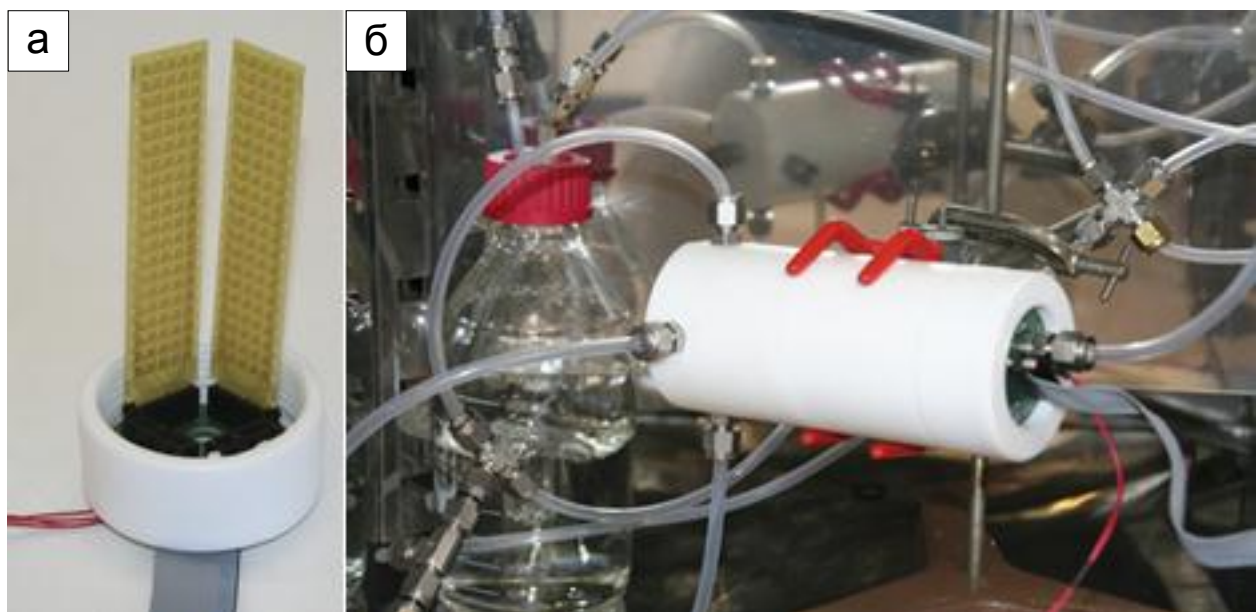
Ця система використовує очищене повітря, джерелом якого є генератор Whatman 76-804, розділяється на два потоки «сухе» й «вологе» повітря. Рівень вологості всередині експериментальної камери встановлювався шляхом варіювання їх співвідношення. Необхідна концентрація аналізованої речовини всередині камери задавалася за допомогою витратомірів шляхом змішування аналіту з газового балона (PRAXAIR) з очищеним повітрям від генератора. Зміни в опорі датчиків безперервно вимірювалися за допомогою спряженого з комп'ютером цифрового мультиметру (Agilent 34970A) як функція від концентрації аналіту і часу експозиції.

Процедура підготовки зразків включала кілька кроків. Спочатку синтезовані чистий ПАНІ і його наноккомпозити диспергували в органічному розчиннику (хлорбензол, дихлороцтова кислота (ДОК) і гомогенізували в

ультразвуковій ванні. Потім, зразки наносили на гребінчасті електроди (Au/текстоліт) та сушили під вакуумом при температурі 80 °С протягом 72 годин (рис. 2.8), після чого масив із 400 електродів (4 пластини по 100 шт.) із досліджуваними зразками поміщався всередину термостабілізованої тестової камери (рис. 2.9).



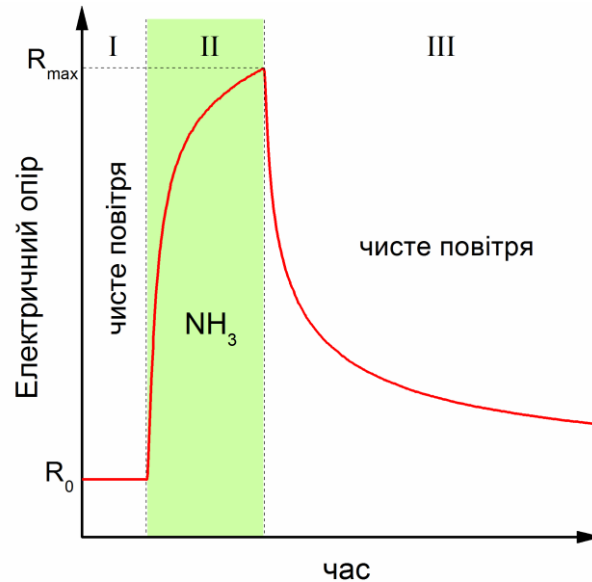
**Рис. 2.8.** Гребінчастий електрод з нанесеним сенсорним шаром



**Рис. 2.9.** Зовнішній вигляд системи для вимірювання сенсорних відгуків синтезованих матеріалів до аміаку та амінів: (а) масив електродів (показано 2 пластини з 4-х) (б) тестова комірка у термостабілізованій камері

Весь протокол вимірювання включав в себе три етапи. На етапі (I), проводилася оцінка значення початкового опору  $R_0$ , що розраховувалася як середнє значення опору чутливого шару, обчислене на основі значень

виміряних протягом 5 хв в потоці очищеного повітря. На наступному етапі (II), після експозиції до аналіту (аміак або аміни) датчик змінював опір за рахунок взаємодії активного шару з молекулами аналіту, що конкурують з ПАНІ за його допант (рис. 2.10).



**Рис. 2.10.** Характер зміни опору електроду з шаром сенсорного матеріалу при взаємодії з аналітом на різних етапах вимірювання

На останньому етапі (III), сенсор продували очищеним повітрям від генератора, що сприяло десорбції молекул аналіту і зниженню опору чутливого шару сенсорів до вихідного рівня. Для зручності порівняння зразків з різним вихідним опором, сила сенсорного відгуку до аналіту (SR) розраховували як відношення відносної зміни опору зразка ( $R - R_0$ ) до початкового значення опору ( $R_0$ ):

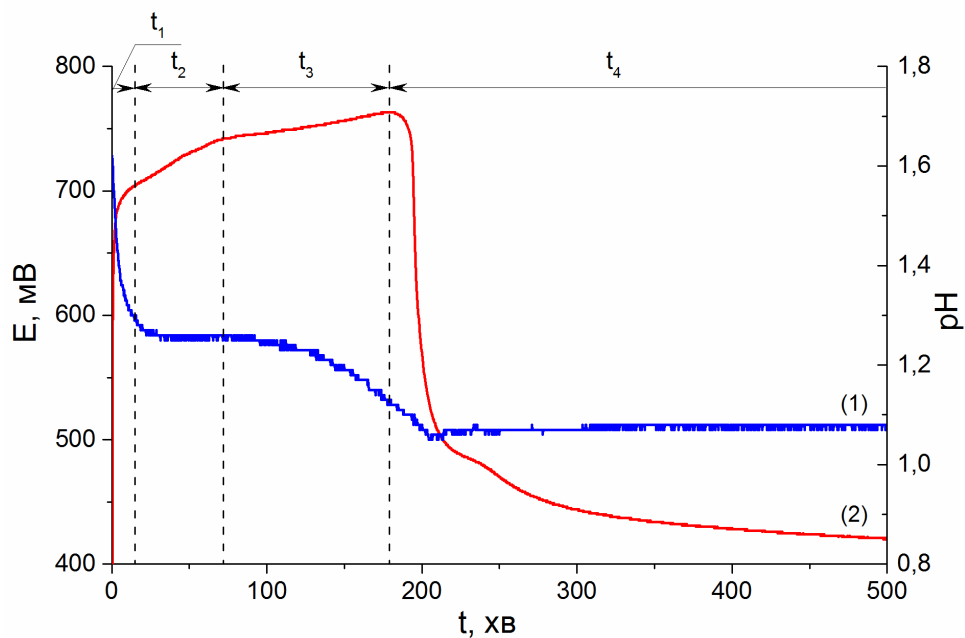
$$SR = \frac{(R - R_0)}{R_0} \times 100\% \quad (2.2)$$

### РОЗДІЛ 3

## ОСОБЛИВОСТІ УТВОРЕННЯ НАНОКОМПОЗИТІВ ПАНІ

Процес полімеризації аніліну супроводжується синхронними змінами спектральних характеристик, кольору, рН, температури і окисно-відновного (редокс) потенціалу [97, 203]. Таким чином, безперервний моніторинг кінетичних профілів змін цих параметрів може надавати інформацію в реальному часі щодо перетворень, які відбуваються в реакційній суміші. Найбільш зручним параметром для вимірювання є редокс потенціал, що відображає динаміку змін ступеня окиснення поліаніліну в процесі полімеризації [91, 96, 97].

На рис. 3.1 наведено редокс профіль процесу полімеризації, характерний для чистого ПАНІ. Весь процес можна розділити на чотири етапи (див. 2.1): індукційний період ( $t_1$ ) без видимих змін в реакційній суміші, формування олігомерів ( $t_2$ ), поява нерозчинної фази перніграніліну ( $t_3$ ) і завершальну фазу окиснення мономера перніграніліном ( $t_4$ ) [91, 97].



**Рис. 3.1.** Динаміка змін (1) рН та (2) редокс потенціалу під час полімеризації аніліну



Присутність дисперсної фази прискорює процес полімеризації аніліну [204]. Разом з тим, темп прискорення відрізняється для кожного етапу і сильно залежить від умов синтезу (напр. концентрації реагентів, природи окисника, типу наночастинок тощо). Так, автори [91] повідомляють про різницю у формі редокс профілів, у випадку використання персульфату амонію та слабкіших окисників. Крім того, було показано, що формування пернігранілінової оболонки на поверхні наночастинок може скоротити тривалість стадій  $t_1$  і  $t_2$  за рахунок наявності власної каталітичної активності [91].

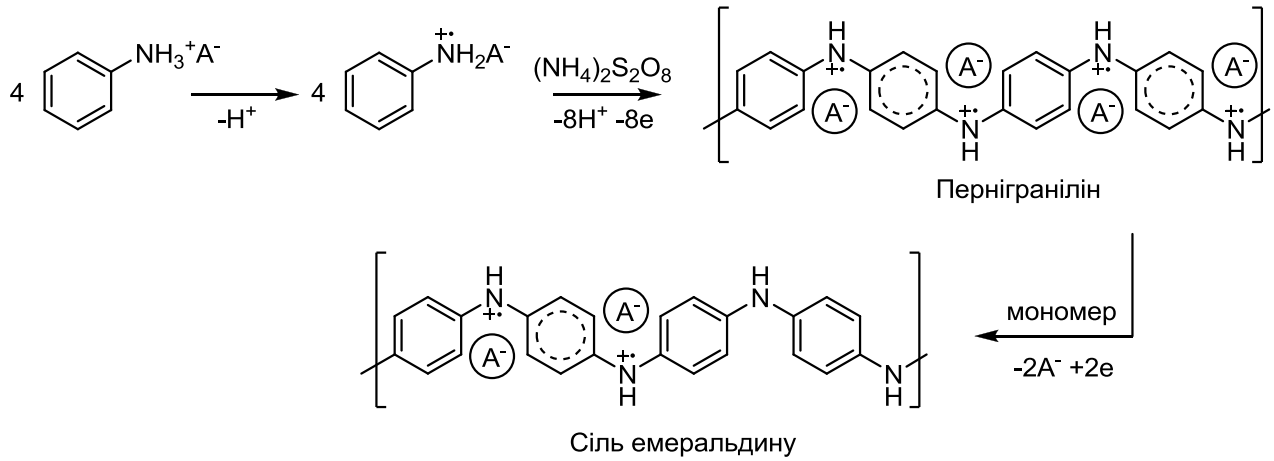
Редокс потенціал є потужним інструментом, який дозволяє легко здійснювати моніторинг синтезу ПАНІ на різних етапах. Це дає можливість відслідкувати появу відхилень від нормального процесу полімеризації, а також дає змогу контролю за товщиною утворюваного шару ПАНІ на поверхні наночастинок, що в свою чергу впливає на вихід продукту та властивості синтезованих матеріалів.

### **3.1. Вплив вмісту дисперсної фази на кінетику полімеризації**

Метою даного дослідження є вивчення кінетики хімічної окислювальної полімеризації аніліну (Ан) як за відсутності, так і в присутності різних кількостей наночастинок  $\text{TiO}_2$ . Використовуваний підхід включає безперервний моніторинг редокс і рН параметрів процесу, що дозволяє досить легко визначити кінетичні параметри процесу полімеризації аніліну без застосування додаткових методів, таких як циклічна вольтамперометрія [85], газова хроматографія [204], калориметрія [205], метод вимірювання поверхневого тиску [206], ЯМР спектроскопія [207], УФ спектроскопія [208, 209], п'єзоелектричне мікрозважування [210] тощо.

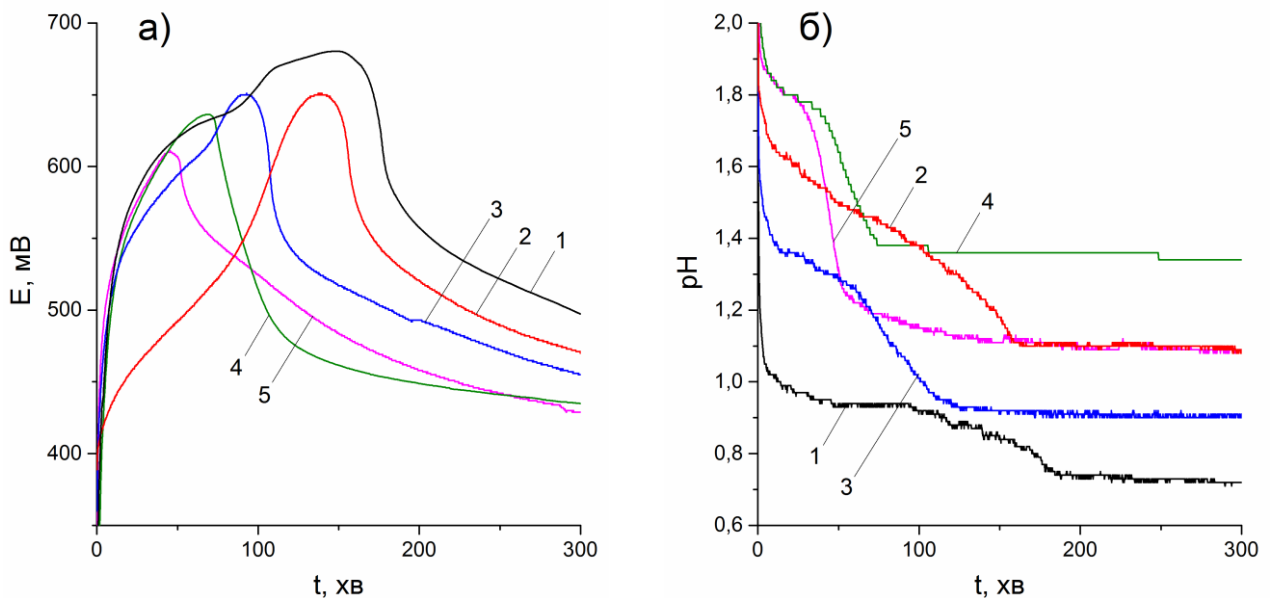
Запропонований нами метод ґрунтується на використанні характеристичних точок на кінетичних кривих (профілях) змін редокс і рН параметрів у часі, що відповідають основним стадіям полімеризації. Зокрема, як видно із відомої загальної схеми (рис. 3.2) полімеризація аніліну проходить

із вивільненням протонів та утворенням основного проміжного продукту перніграніліну (ПН), що являє собою найбільш окиснену форму ПАНІ, і насамкінець відновлюється залишками мономеру до найстабільнішої кінцевої форми ПАНІ, а саме солі емеральдину (ЕС).



**Рис. 3.2.** Загальна схема полімеризації аніліну

Типові редокс і рН криві, записані за умов відсутності і в присутності наночастинок  $\text{TiO}_2$  показані на рис. 3.3.

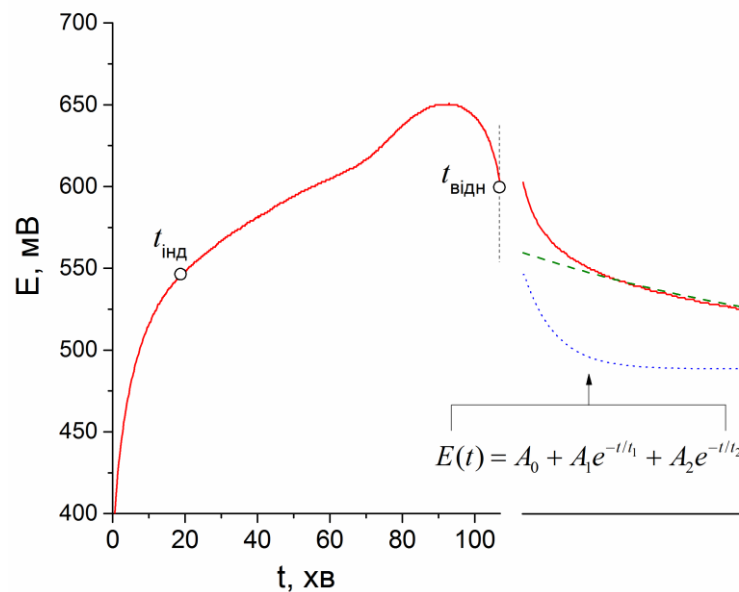


**Рис. 3.3.** Характер змін (а) редокс та (б) рН профілів полімеризації аніліну при зміні масового співвідношення Ан: $\text{TiO}_2$ , мас. %: (1) 100:0; (2) 50:50; (3) 20:80; (4) 10:90; (5) 5:95.

З рис. 3.3а видно, що величина і положення максимуму редокс потенціалу змінюється з 680 мВ при 147 хв до 610 мВ при 45 хв, при збільшенні використаного при полімеризації співвідношення Ан:TiO<sub>2</sub> від 100:0 до 5:95 мас.% відповідно. Час, необхідний для досягнення системою стаціонарного значення рН також зменшується (рис. 3.3б). Це вказує на прискорення процесу полімеризації аніліну.

Авторами [211] було показано, що форма і характерні точки редокс профілю можуть бути використані для вивчення впливу дисперсної фази на кінетику хімічної полімеризації аніліну. Ці точки пов'язані характеристичними значеннями часу, що відповідають моменту завершення індукційного періоду ( $t_{\text{інд}}$ ) і максимуму редокс потенціалу ( $t_{\text{max}}$ ), а фінальна частина редокс кривої описується константами ( $t_1$  та  $t_2$ ) апроксимуючої функції подвійного експоненційного розпаду (рис. 3.4):

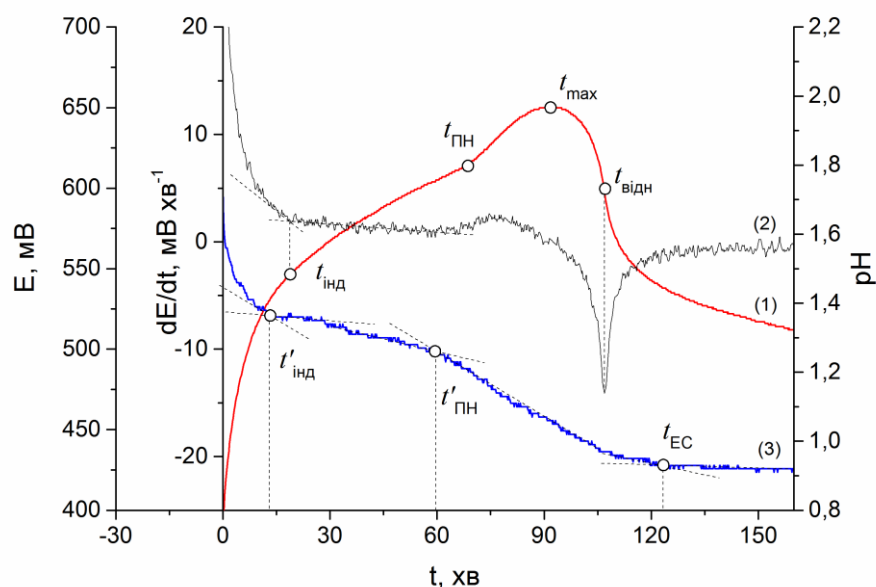
$$E(t) = A_0 + A_1 e^{-t/t_1} + A_2 e^{-t/t_2} \quad (3.1)$$



**Рис. 3.4.** Заміна фінальної частини редокс профілю процесу полімеризації аніліну на прикладі розчину із відношенням Ан:TiO<sub>2</sub>= 20:80 мас. %

Згідно до [211] існує лінійна залежність між оберненими значеннями точок  $t_{\text{інд}}$ ,  $(t_{\text{max}} - t_{\text{інд}})$ ,  $t_1$ ,  $t_2$  і масовою часткою внесеної до реакційного середовища дисперсної фази. Це дозволяє розраховувати значення ефективних констант швидкостей реакцій різних стадій полімеризації і ступінь впливу вмісту неорганічної фази. Наведені характеристичні точки дають інформацію щодо тривалості індукційного періоду, накопичення перніграніліну (ПН) і його подальшого відновлення залишковим аніліном. Останні два етапи полімеризації представляють собою двоступеневий механізм хімічної полімеризації аніліну [95, 212, 213].

У деяких випадках редокс профілі полімеризації характеризуються наявністю розмитих максимумів [214], що значно ускладнює оцінку положення характеристичних точок. Проте, ці труднощі можуть бути усунені, при застосуванні першої похідної редокс кривої (рис. 3.5, крива 2).



**Рис. 3.5.** Редокс (1), похідна редокс (2) та рН (3) профілі полімеризації аніліну отримані при масовому співвідношенні  $\text{An}:\text{TiO}_2 = 20:80$  з нанесеними характеристичними точками

Як видно з рис. 3.5, положення характеристичної точки  $t_{\text{інд}}$ , що відповідає індукційному періоду добре корелює з точкою перегину на графіку першої похідної. Як буде показано нижче, точка перегину на фінальній частині кривої

редокс профілю  $t_{\text{відн}}$  легко визначається положенням мінімуму першої похідної і може бути використана замість  $t_{\text{max}}$ . Очевидно, що перша точка більш точно характеризує момент завершення формування ПН і використання окисника, що додатково підтверджується завершенням незначного падіння рН і виходом його значення на постійний рівень. Незважаючи на певну різницю у положенні точок  $t_{\text{max}}$  та  $t_{\text{відн}}$  у випадку розмитого редокс максимуму, їх положення практично співпадає якщо пік гострий [211].

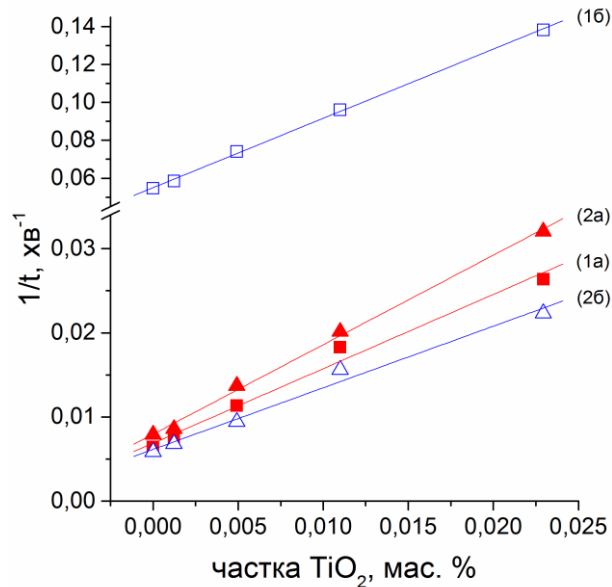
З огляду на це, для кращого розуміння кінетичних особливостей полімеризації аніліну в присутності дисперсної фази наночастинок  $\text{TiO}_2$ , метод характеристичних точок був вперше застосований також і до рН кривих. З рис. 3.5 видно, що такий підхід дозволяє отримати щонайменше три додаткові характеристичні точки:  $t'_{\text{інд}}$ ,  $t'_{\text{ПН}}$  та  $t'_{\text{ЕС}}$ . Ці точки перегину відповідають індукційному періоду і двом етапам накопичення ПН відповідно. Оскільки точка  $t'_{\text{ПН}}$  знаходиться близько до точки появи нерозчинної фази ПН  $t_{\text{інд}}$  [91, 97] і ділить криву рН на відрізки з різними кутами нахилу, це можна віднести до переходу від гомогенної до гетерогенної стадій накопичення ПН. Слід зазначити, що точка  $t_{\text{ПН}}$  може бути відсутньою на редокс кривих (див. рис. 3.3, криві 1, 2), а положення на редокс та рН профілях може розбігатися, що, скоріш за все, пов'язано із різною фізико-хімічною природою спостережуваних параметрів. Так, значення рН відображає поточну концентрацію протонів, в той час як редокс потенціал є більш комплексним параметром, що залежить від активностей усіх присутніх у системі компонентів. Разом з тим, результати напівкількісної оцінки кінетичних параметрів реакції дають близькі значення при використанні характеристичних точок. Зокрема, обернені величини тривалості окремих стадій цього процесу (визначені як по Е, так і по рН профілям) лінійно залежать від вмісту наночастинок (рис. 3.6) і можуть бути описані загальним рівнянням 3.2:

$$1/t = a + bf_{\text{wt}}^{\text{TiO}_2} \quad (3.2)$$

де  $t$  – тривалість окремих стадій процесу полімеризації ( $t'_{\text{інд}}$  та  $t_{\text{інд}}$  – індукційний період,  $(t_{\text{max}} - t_{\text{інд}})$  – накопичення ПН);

$a, b$  – коефіцієнти рівняння;

$f_{\text{wt}}^{\text{TiO}_2}$  – масова частка наночастинок  $\text{TiO}_2$  у реакційному середовищі



**Рис. 3.6.** Залежності обернених значень тривалості (1) індукційного періоду, (2) накопичення ПН від масової частки наночастинок  $\text{TiO}_2$  у реакційному середовищі, обчислене за точками на (а) редокс профілі та (б) рН профілі.

Результати лінійної апроксимації підсумовані у табл. 3.1. Майже всі обернені значення зазначених параметрів добре описуються лінійним співвідношенням (див. коефіцієнти кореляції), єдиним винятком є значення  $1/t_1$ , що імовірно пов'язано зі збільшення похибки визначення  $t_1$ , при збільшенні масової частки  $\text{TiO}_2$  у реакційному середовищі.

На основі аналізу форми спаду профілів Е після досягнення максимуму редокс потенціалу нами були оцінені величини констант швидкості  $k_2$  гетерогенної стадії полімеризації аніліну, що входить до відомого загального кінетичного рівняння [204]:

$$-d[\text{An}]/dt = k_1[\text{An}][\text{Окисник}] + k_2[\text{An}][\text{ПАНИ}] \quad (3.3)$$

Параметри лінійних співвідношень наведених на рис. 3.6

$1/t$	<b>a</b>	<b>b</b>	Коефіцієнт кореляції	Відповідна стадія
$1/t_{\text{інд}}$	0,046	1,02	0,976	Індукційний період
$1/t'_{\text{інд}}$	0,055	3,66	0,998	
$1/(t_{\text{max}} - t_{\text{інд}})$	0,0078	1,06	0,997	Накопичення ПН
$1/t_1$	0,021	5,1	0,941	Відновлення ПН залишковим мономером
$1/t_2$	0,0029	0,17	0,998	

де  $[An]$ ,  $[Окисник]$ ,  $[ПАНП]$  – концентрації мономеру аніліну, окисника та ПАНІ відповідно. Константи  $k_1$  та  $k_2$  характеризують швидкість процесу на гомогенному та гетерогенному етапі полімеризації.

Згідно з літературними даними [96, 207, 215], на першу константу швидкості сильно впливають вихідні концентрації реагентів, наявність каталізаторів і температура. Оскільки у різних роботах відрізняються не тільки умови синтезу але і методи вимірювання, то і значення отриманих констант  $k_1$  відрізняються аж до декількох порядків. У зв'язку з цим, більш надійною вважають константу швидкості  $k_2$ . Нами вперше було показано, що константа  $k_2$  може бути оцінена на підставі положення характеристичних точок редокс профілю, зокрема, вона обернено пропорційна загальній тривалості гетерогенної стадії, що включає етапи накопичення і відновлення ПН мономером. Як правило, початок завершального етапу полімеризації збігається з положенням максимуму редокс потенціалу [97, 211]. Однак, в умовах присутності дисперсної фази максимум розмитий, тому, нами було використано положення точки перегину ( $t_{\text{відн}}$ ), що характеризує кількість ПН у системі. Крім того, оскільки фінальна ділянка кривої не має характеристичних точок та супроводжується різким падінням редокс потенціалу разом з наступним плавним зниженням, вона може бути замінена апроксимуючою функцією 3.1 (рис. 3.4). Приймаючи до уваги, що константа  $t_1$  відповідає різкому падінню потенціалу, та відому логарифмічну залежність потенціалу від концентраційного співвідношення окиснених та відновлених учасників реакції

(рівняння Нернста), константа  $t_1$  може розглядатися як параметр, що характеризує завершальну стадію полімеризації [211]. Іншими словами, для спрощення порівняння результатів отриманих з використанням різних кінетичних підходів представлених у літературі із запропонованим нами, окремі стадії накопичення ПН та його відновлення можуть бути представлені у вигляді об'єднаної стадії утворення ЕС із характеристичним часом ( $t_{\text{відн}} - t_{\text{інд}} + t_1$ ), а константа швидкості реакції, відповідно матиме вигляд:

$$k_2 = \frac{1}{(t_{\text{відн}} - t_{\text{інд}} + t_1)} [An]^{-1} \quad (3.4)$$

Встановлено, що при збільшенні вмісту дисперсної фази спостерігається ріст константи  $k_2$ , що, в свою чергу, впливає на вихід продукту (табл. 3.2).

Таблиця 3.2

**Вплив масового співвідношення Ан:TiO<sub>2</sub> на константу швидкості  $k_2$**

Ан:TiO <sub>2</sub> , мас.%	5:95	10:90	20:80	50:50
$k_2 \times 10^4$ , М <sup>-1</sup> ·хв <sup>-1</sup>	3,53	1,94	1,51	0,93

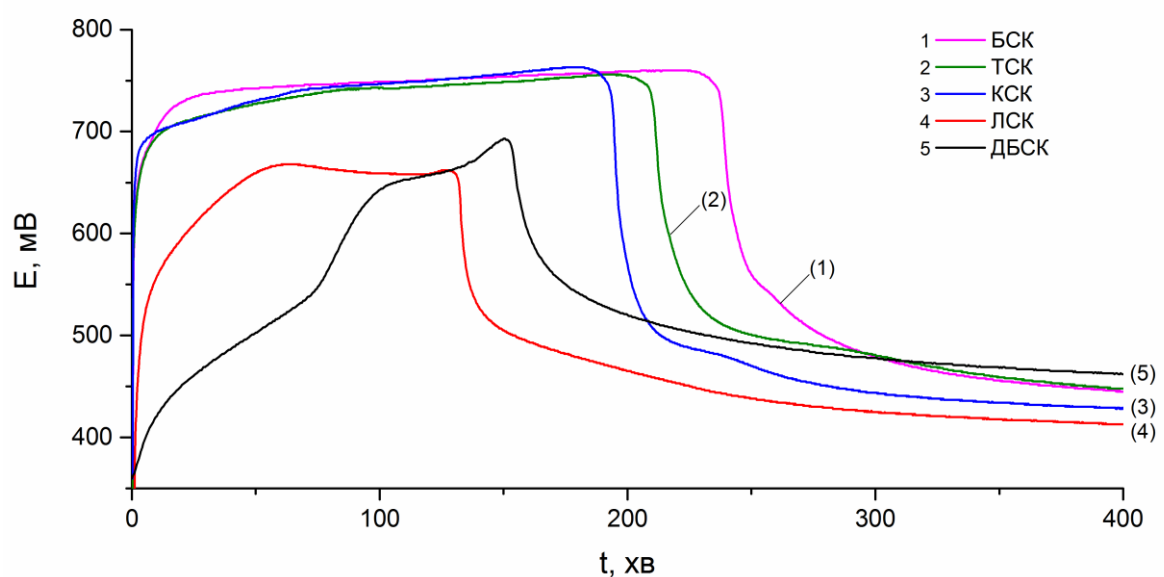
Таким чином, порівняння підходів з використанням редокс та рН кривих підтверджує їх еквівалентність і можливість використання для напівкількісної оцінки кінетичних параметрів. Важливим результатом цих досліджень є встановлення факту, що швидкість утворення ПАНІ лінійно зростає з вмістом наночасток TiO<sub>2</sub>. Крім того, встановлено, що ступінь прискорення кожної наступної стадії полімеризації аніліну відрізняється. Причиною такого прискорення, ймовірно, є адсорбція учасників реакції на поверхні дисперсної фази і, отже, утворення локальних концентраційних максимумів цих реагентів, порівняно до загального об'єму розчину. Крім того, відомо, що ПН та, відповідно, наночастинки покриті ПН можуть також прискорювати реакцію полімеризації за рахунок автокаталітичного ефекту.



### 3.2. Вплив використаної кислоти-допанту на полімеризацію аніліну

Полімеризація аніліну є складним процесом, що залежить від багатьох факторів (див 1.3), одним з яких є тип використаної при синтезі кислоти-допанту. Даний фактор знаходиться у тісній залежності з отримуваною полімерною структурою, що може мати вирішальне значення для сенсорних властивостей ПАНІ [84, 133, 160]. Разом з тим, незважаючи на широке використання сульфокислот в якості допантів, досі відсутні систематичні дослідження впливу довжини їх алкільних фрагментів на кінетику полімеризації та результуючі властивості ПАНІ. Саме тому було проведено дослідження даних параметрів на особливості формування поліаніліну.

Очевидно, що дослідження впливу допантів на процес формування ПАНІ передбачає максимальну ізоляцію від впливу інших факторів. Зокрема, для виключення впливу дисперсної фази дослідження були проведені за відсутності наночастинок у реакційному середовищі. Використані допанти представлені рядом сульфокислот із різною довжиною алкільного ланцюга, а саме додецилбензол-, бензол-, толуол- і камфорсульфонові кислоти. Додатково було проведено експерименти з лаурилсульфатом. Кінетичні криві полімеризації аніліну в присутності різних кислот-допантів представлені на рис. 3.7.



**Рис. 3.7.** Вплив допанту на процес полімеризації аніліну ( $[An]=0,0268$  М,  $[APC]=0,0335$  М,  $[кислота]=0,0402$  М)

Кінетичні константи полімеризації аніліну в присутності різних кислот-допантів обчислені з використанням рівняння 3.4 представлені в табл. 3.3.

Таблиця 3.3

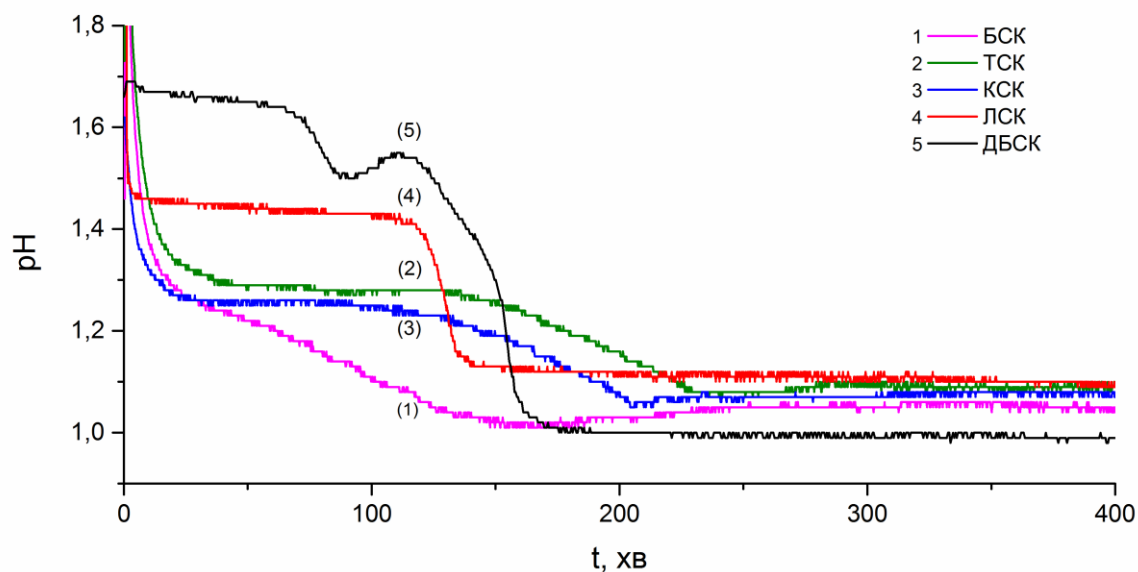
**Вплив кислоти-допанту на процес полімеризації аніліну**

Допант	$t_{\text{інд}}$ , хв	$t_{\text{max}}$ , хв	$t_1$	$k_2 \times 10^4, \text{M}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$
БСК	20,1	223,4	5,0	1,29
ТСК	20,2	198,0	7,2	1,45
КСК	24,3	181,9	5,1	1,65
ЛСК	60,2	130,5	3,1	3,65
ДБСК	72,1	151,6	13,9	2,52

З наведених даних видно, що суттєвий вплив на полімеризацію аніліну має розмір аніону кислоти і його поверхнева активність. Так, з редокс профілів процесу, полімеризація аніліну в присутності кислот з умовно «малими» аніонами (БСК, ТСК, КСК) протікає повільніше, ніж у випадку кислот з «великими» поверхнево-активними аніонами ЛСК та ДБСК. Зокрема, константи  $k_2$  у випадку поверхнево активних ЛСК та ДБСК у 1,5 – 2 рази вищі ніж для БСК, ТСК та КСК (табл. 3.3). Разом з тим, кислоти не залучені безпосередньо до процесу полімеризації, а їх вплив обмежується дисоціацією на протон і органічний аніон. Останній, в залежності від розміру і поверхневої активності, може впливати не тільки на доступність мономера для окисника, лімітуючи швидкість полімеризації, але і є визначальним фактором для морфології і властивостей готового полімеру [216].

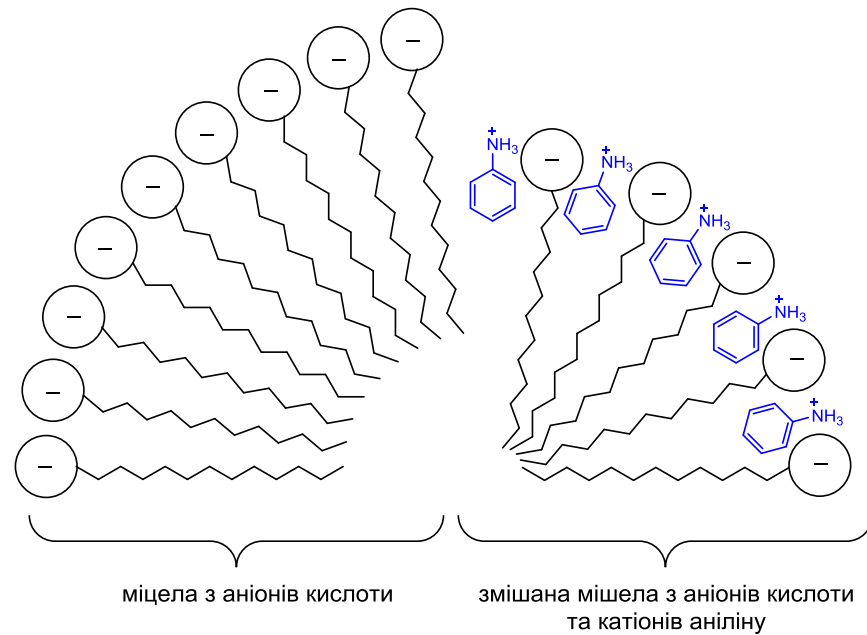
Існування такого аніонного ефекту добре узгоджується із радикал-катіонним характером полімеризації аніліну у міцелярних розчинах. Так, позитивний заряд проміжних продуктів аніліну (мономерні катіон-радикали, зростаючі ланцюги ПАНІ) значною мірою компенсується аніонами кислот-допантів. Приймаючи до уваги постійність використовуваної при синтезах концентрації кислот-допантів, а також той факт, що сульфокислоти є відносно

сильними кислотами ( $pK_a < -1$ ) [217-220], різницею у значеннях рН полімеризаційного середовища можна знехтувати (рис. 3.8).



**Рис. 3.8.** Вплив кислоти допанту на рН полімеризаційного середовища ( $[An]=0,0268$  М,  $[APC]=0,0335$  М,  $[кислота]=0,0402$  М)

Таким чином, в умовах синтезу очікуваним є практично повне протонування аніліну/ПАНІ, що дозволяє приписати спостережувані особливості полімеризації аніліну до аніонних ефектів кислот-допантів. Зокрема, об'ємні гідрофобні групи поверхнево-активних аніонів ДБСК та ЛСК, очевидно, здатні до певного структурування розчину шляхом утворення гідратних оболонок внаслідок гідрофільно-гідрофобних взаємодій з водою. В результаті, при концентраціях вище критичної концентрації міцелоутворення (ККМ) ці кислоти можуть утворювати міцели, перешкоджаючи взаємодії між компонентами реакційного середовища (протонованим аніліном, зростаючими зарядженими ланцюгами ПАНІ, водою, окисником і аніонами кислоти). Враховуючи, що ККМ ДБСК та ЛСК ( $\sim 8,4 \cdot 10^{-3}$  М та  $\sim 8,1 \cdot 10^{-3}$  М відповідно [221, 222]) значно нижчі за використані в даній роботі концентрації кислот-допантів (0,0402 М) і присутність надлишку (0,0134 М) вільної кислоти навіть після взаємодії з аніліном (0,0268 М), вірогідним є співіснування двох типів міцел, утворених аніонами кислот і комплексами аніон допанту – катіон анілінію (рис. 3.9).



**Рис. 3.9.** Імовірна структура міцел у реакційному середовищі

Відомо [222], що за низьких концентрацій міцели мають форму коротких витягнутих сфероїдів або циліндрів, з можливістю перетворення у довгу циліндричну або хробакоподібну структуру. Крім того, при високих концентраціях ПАР можливе виникнення і більш складних пластинчастої і гексагональних структур. Приймаючи до уваги наявність надлишку допantu і той факт, що органічні протиіони різко знижують величину ККМ [223], можливим є виникнення міцел, що «екранують» міцели анілін-допant. Така міцелярна «оболонка» перешкоджає доступу аніонів окисника ( $S_2O_8^{2-}$ ) до мономера і збільшує тривалість індукційного періоду (див. табл. 3.3). Разом з тим, спостерігається ефект самоорганізації міцел ПАР, що веде до концентрування олігомерів аніліну і прискорення фінальної стадії полімеризації. Ріст ланцюга аніліну в присутності міцел, що слугують своєю матрицею, можливий як шляхом полімеризації зв'язаного з матрицею аніліну так і приєднанням олігомерів із об'єму розчину. Очевидно, що різниця у формі міцел впливає як на морфологію, так і на кінцеві властивості ПАНІ.

У той же час, при використанні малих аніонів без поверхневої активності (БСК, ТСК, КСК), спостерігається протилежна поведінка: початкова стадія

полімеризації проходить досить швидко, в той час як стадія накопичення олігомерів/перніграніліну відбувається повільніше, що, вочевидь, пов'язане із їх порівняно нижчою швидкістю утворення в об'ємі розчину.

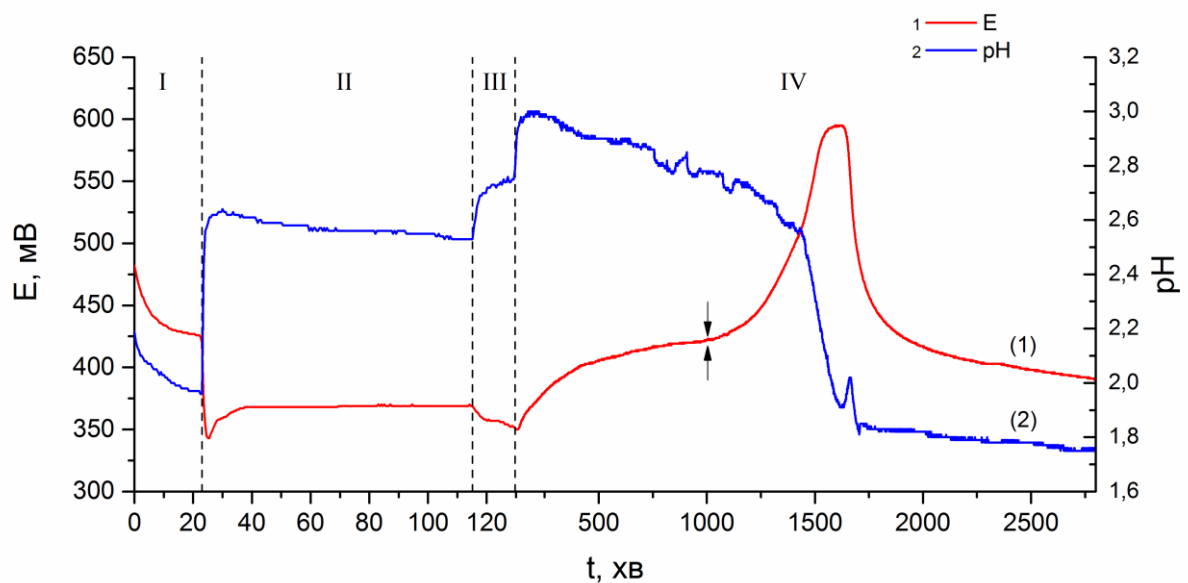
Таким чином, швидкість процесу полімеризації в присутності малих допантів (БСК, ТСК, КСК) проходить швидко на початковій стадії і сповільнюється на фінальній, в той час в присутності великих допантів з поверхневою активністю (ЛСК та ДБСК) характер залежності є протилежним: повільна початкова стадія та швидка фінальна стадія.

### **3.3. Вплив дисперсної фази на особливості полімеризації аніліну**

Серед різних методів отримання композитів ПАНІ найбільш поширеними є механічне змішування і хімічна полімеризація в присутності дисперсної фази. Основною перевагою першого методу є його простота, проте, зважаючи на погану розчинність ПАНІ у більшості розчинників, неможливо досягти сильної взаємодії між використовуваними компонентами.

В той же час, хімічний синтез ПАНІ в присутності наночастинок  $\text{TiO}_2$ , що супроводжується ростом полімерних ланцюгів безпосередньо на межі розділу органічна-неорганічна фаза, дозволяє не тільки отримувати композити із сильною взаємодією між компонентами, а й часто веде до виникнення синергетичного ефекту [224-226], що проявляється в покращених механічних, електричних, оптичних і сенсорних властивостях. Природа цього явища, вірогідно, криється у виникненні специфічних фізико-хімічних взаємодій між молекулами аніліну, зростаючими ланцюгами ПАНІ і кислотою-допантом із наночастинами  $\text{TiO}_2$ , що мають велику площу поверхні з численними гідроксильними групами [227]. Добре відома здатність поліаніліну до осадження у вигляді тонкого шару на будь-якій поверхні, що знаходиться в контакті з реакційним середовищем [91, 97, 228] веде до утворення структури ядро-оболонка. Природно, що товщина і морфологія оболонки залежать від умов полімеризації (температура, рН, співвідношення реагентів тощо) і

обумовлюють кінцеві властивості синтезованих гібридних матеріалів. В умовах колоїдної системи, яка утворюється внаслідок присутності наночастинок  $\text{TiO}_2$ , застосування спектроскопічних методів для моніторингу змін, що відбуваються у реакційному середовищі значно ускладнюється [97]. Тим не менш, здійснення контролю за полімеризацією стає можливим шляхом моніторингу характерних для полімеризації аніліну синхронних змін окиснювально-відновного потенціалу, рН і температури реакційного середовища [97, 203]. Типові зміни рН і редокс параметрів реакційного середовища на різних етапах формування ПАНІ в присутності дисперсної фази представлені на рис. 3.10.



**Рис. 3.10.** Зміни рН і редокс параметрів реакційного середовища на різних етапах формування ПАНІ в присутності наночастинок  $\text{TiO}_2$  ( $[\text{Ан}] = 0,0034 \text{ М}$ ,  $[\text{АПС}] = 0,00419 \text{ М}$ ,  $[\text{кислота}] = 0,00503 \text{ М}$ )

Наведені зміни параметрів реакційного середовища на різних стадіях полімеризації демонструють синхронні зміни, аналогічні до описаних раніше [97, 203].

Період (I), відповідає розчиненню ДБСК в воді, що супроводжується поступовим зниженням рН і, відповідно до рівняння Нернста, редокс потенціалу за рахунок гомогенізації розчину і встановленню однакової концентрації доданої кислоти в кожній його точці.

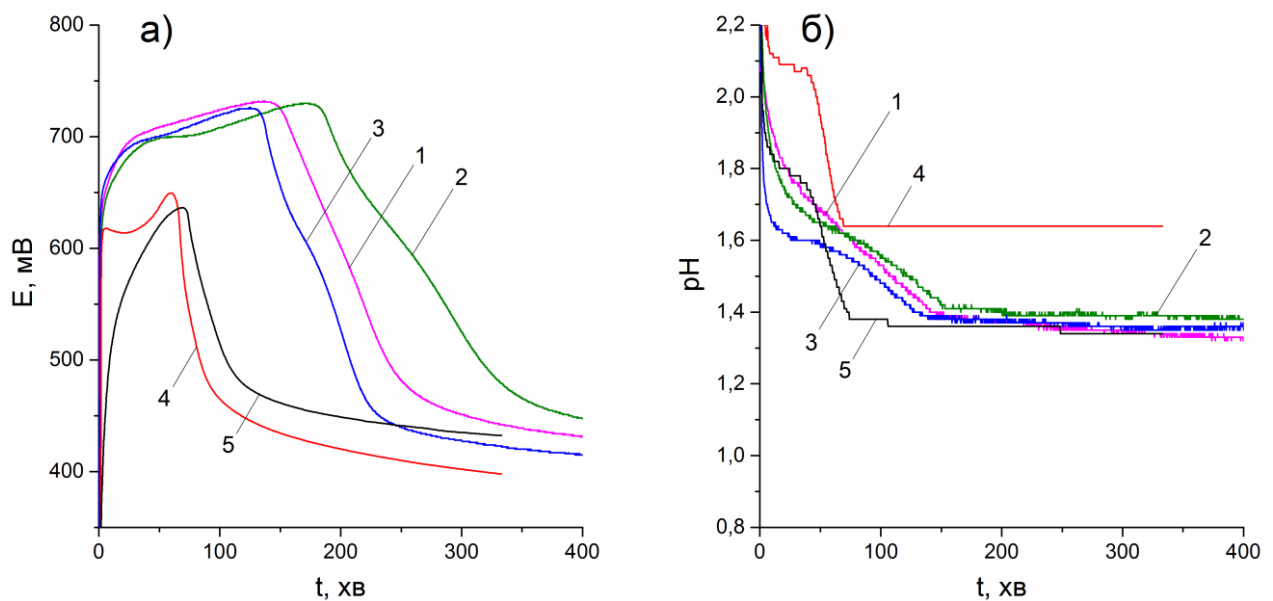
Період (II), починається після додавання мономера і супроводжується стрибкоподібною зміною рН, що відповідає формуванню катіонів за рахунок протонування аніліну. Подальші зміни у реакційному середовищі відбуваються внаслідок формування комплексу катіон анілінію–аніон кислоти, що у випадку поверхнево-активних допантів візуально проявляється у змінах в'язкості і прозорості розчину за рахунок утворення міцелярної системи. Завершення даного процесу супроводжується стабілізацією рівня рН і редокс потенціалу.

Період (III), починається після додавання наночастинок  $\text{TiO}_2$ . Введення дисперсної фази веде до підлужування середовища за рахунок гідроксильних груп, що присутні на поверхні  $\text{TiO}_2$  [229]. Разом з тим, амфотерність властивостей  $\text{TiO}_2$  [230-232] сприяє адсорбції усіх компонентів розчину на поверхні наночастинок. Так, було показано можливість адсорбції амінів на ділянках поверхні, що виступають у ролі кислоти Льюїса, а також за рахунок формування водневих зв'язків або електростатичної взаємодії [232, 233]. Останнє більш притаманне анатазу (в порівнянні з рутилом), у зв'язку з більш високою кислотністю протонів поверхневих гідроксильних груп [227]. Авторами [234] також показана можливість кислотно-основної взаємодії з амінами на ділянках що виступають у ролі кислоти Бренстеда, внаслідок сульфатації йонами  $\text{SO}_4^{2-}$ , концентрація яких, враховуючи використання персульфата амонію в якості окисника, є досить високою.

Запропоновані механізми взаємодії ПАР з наночастинок оксидів металів у розчині включають ковалентне зв'язування, електростатичну взаємодію, формування подвійних шарів і міцел при високих концентраціях [235-237]. Останнє можливе лише у випадку ДБСК та ЛСК, в той час як малі допанти міцел не утворюють. Пізніші дослідження взаємодії сульфатів з поверхнею  $\text{TiO}_2$ , вказують на наявність тільки електростатичної взаємодії [238]. Автори [227], також не спостерігали прямого зв'язування сульфату на поверхні  $\text{TiO}_2$ , і припускають адсорбцію скоріше за рахунок електростатичних взаємодій.

Період (IV) починається з росту редокс потенціалу з одночасним поступовим зниженням рН. Цей процес відповідає формуванню олігомерів і

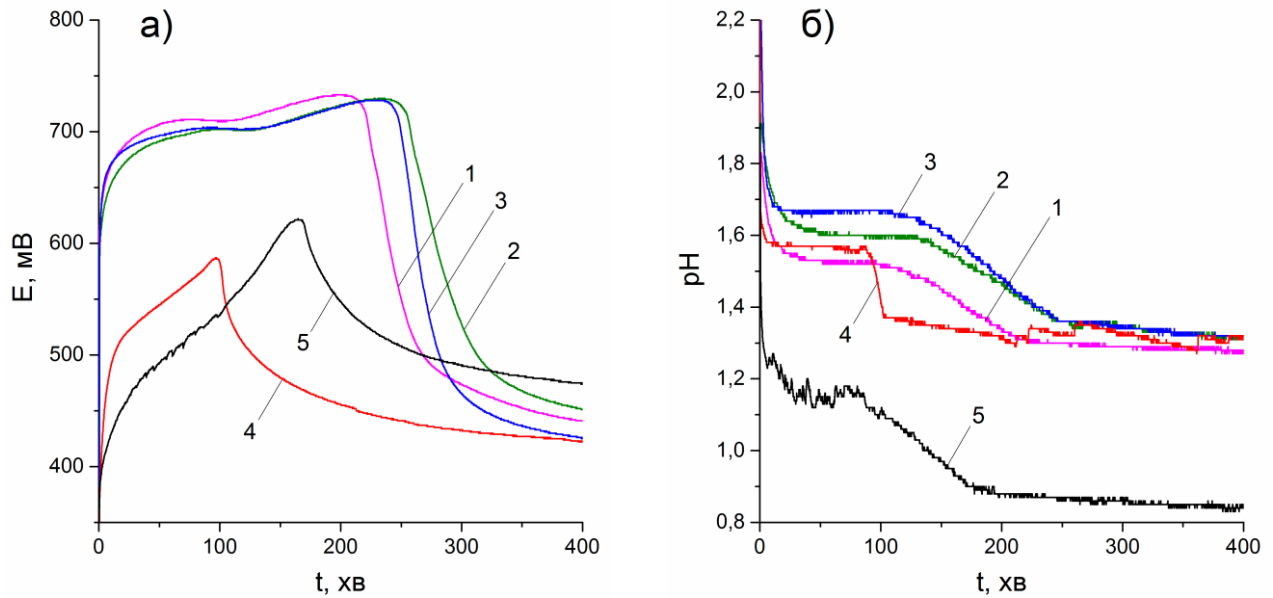
супроводжується виділенням протонів. Перегин на кривій редокс потенціалу приблизно при 1000 хв (рис. 3.10) вірогідно відповідає початку формування нерозчинної фази перніграніліну шляхом утворення макромолекул із олігомерів. Максимум окисно-відновного потенціалу відповідає максимуму концентрації ПН [97]. Різке зниження редокс потенціалу після проходження максимуму вказує на зміну характеру процесу. Зокрема, вичерпання окисника дає початок процесу відновлення ПН до емеральдину шляхом включення мономеру до полімерного ланцюга. Про завершення процесу полімеризації свідчить досягнення рН і редокс параметрами сталих значень. На рис. 3.11 і 3.12 показано вплив наночастинок  $\text{TiO}_2$  (10 нм) і  $\text{SnO}_2$  (50 нм) на процес полімеризації аніліну в присутності різних допантів. Масове співвідношення Ан: наночастинок у обох випадках становило 10:90 мас. %.



**Рис. 3.11.** Вплив наночастинок  $\text{TiO}_2$  на (а) редокс та (б) рН профілі полімеризації аніліну в присутності різних допантів ( $[\text{Ан}] = 0,0134 \text{ М}$ ,  $[\text{АПС}] = 0,01678 \text{ М}$ ,  $[\text{кислота}] = 0,02013 \text{ М}$ )

Результати кінетичного аналізу редокс профілів процесу полімеризації в присутності наночастинок  $\text{TiO}_2$  і  $\text{SnO}_2$  підсумовані в табл. 3.4.





**Рис. 3.12.** Вплив наночасток  $\text{SnO}_2$  на (а) редокс та (б) рН профілі полімеризації аніліну в присутності різних допантів ( $[\text{Ан}] = 0,0134 \text{ М}$ ,  $[\text{АПС}] = 0,01678 \text{ М}$ ,  $[\text{кислота}] = 0,02013 \text{ М}$ )

Таблиця 3.4

**Вплив наночасток на параметри процесу полімеризації аніліну**

Допант	$\text{TiO}_2$			$\text{SnO}_2$		
	$t_{\text{інд}}$ , хв	$t_{\text{макс}}$ , хв	$k_2 \times 10^4$ , $\text{М}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$	$t_{\text{інд}}$ , хв	$t_{\text{макс}}$ , хв	$k_2 \times 10^4$ , $\text{М}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$
БСК	33,8	158,5	0,69	65,7	222,3	0,50
ТСК	56,8	176,3	0,65	61,4	255,2	0,60
КСК	44,4	134,3	0,90	40,2	247,3	0,56
ЛСК	21,7	66,0	2,37	18,4	98,9	1,49
ДБСК	15,4	68,3	1,77	40,2	168,1	0,91

З таблиці видно, що в присутності наночастинок  $\text{TiO}_2$  значення константи швидкості  $k_2$  вище ніж в присутності  $\text{SnO}_2$ . Порівняння рис. 3.11а і 3.12а показує, що час досягнення максимуму редокс потенціалу, який відповідає максимуму концентрації перніграніліну, помітно відрізняється для двох систем. Крім того, процес відновлення перніграніліну також протікає з різною швидкістю, що проявляється у різному нахилі фінальної ділянки редокс потенціалу.

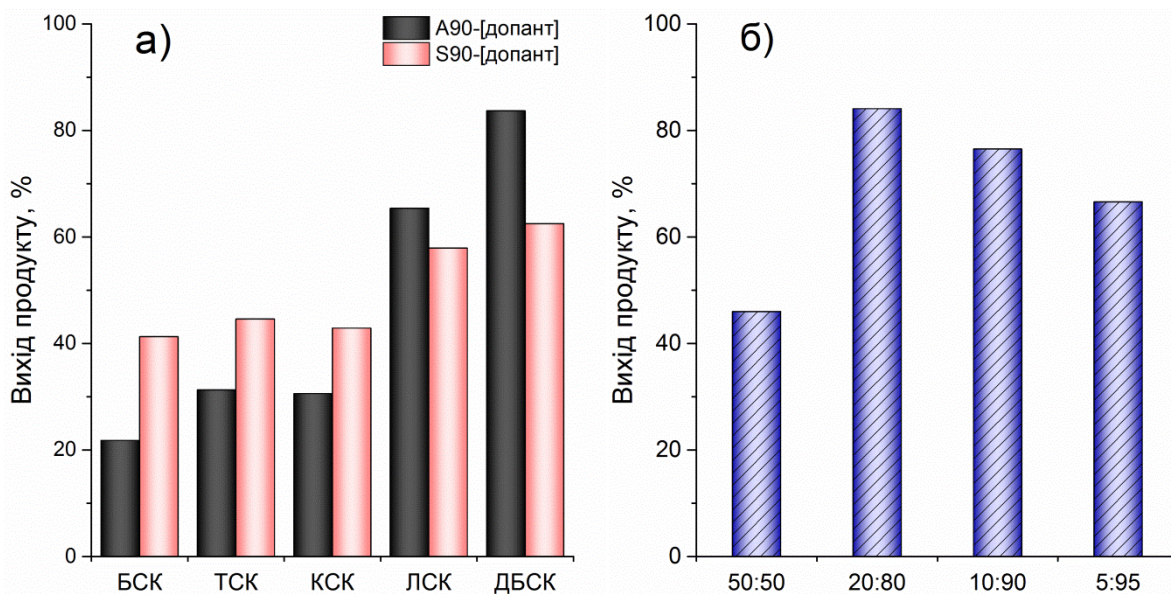
Це явище, імовірно, пояснюється меншим підлужуванням реакційного розчину при введенні наночастинок  $\text{SnO}_2$  порівняно з  $\text{TiO}_2$ . При цьому у випадку діоксиду титану значення рН зменшується поступово, в той час як при використанні  $\text{SnO}_2$  рівень рН залишається практично постійним приблизно протягом 100 хвилин. Враховуючи той факт, що перший період відповідає формуванню низькомолекулярної олігомерної фракції і порівнявши положення точок перегину редокс профілів (рис. 3.11а і 3.12а), можна припустити, що конверсія мономер–олігомери проходить більш повно у випадку  $\text{SnO}_2$ . Тобто, час необхідний для досягнення максимальної концентрації перніграніліну зростає, що дає більш низькі значення  $k_2$ .

У той же час, у випадку наночастинок  $\text{TiO}_2$ , перетворення аніліну в олігомери відбувається не повністю, внаслідок чого після досягнення максимуму спостерігається повільне зниження редокс потенціалу. Слід зазначити, що редокс профілі, отримані в присутності поверхнево-активних аніонів (ЛСК та ДБСК) відрізняються від отриманих у присутності малих допантів, що, вірогідно, пов'язано із формуванням міцелярної системи. Отримані дані добре узгоджуються із результатами щодо визначення виходу реакції полімеризації (див. 4.1), а саме наноконізити, отримані у присутності диспергованих часток  $\text{SnO}_2$  мають більш високі виходи.

### **3.4. Вплив допанту та дисперсної фази на вихід ПАНІ**

Результатом впливу допанту та дисперсної фази на кінетику полімеризації аніліну є також і різниця у виході ПАНІ. Дійсно, як видно з рис. 3.13а вихід полімеризації в дисперсних системах як для наночастинок  $\text{SnO}_2$ , так і  $\text{TiO}_2$  досягає максимальних значень при використанні поверхнево-активних допантів ЛСК і ДБСК, (див. 3.2). Разом з тим, вихід ПАНІ отриманого в присутності малих допантів (БСК, ТСК, КСК) помітно нижчий. Така різниця, ймовірно, є результатом утворення міцел у випадку використання поверхнево-активних іонів ЛСК та ДБСК, що веде до концентрування протонізованого

аніліну в міцелах аніонів цих кислот і підвищення ефективності полімеризації. Це припущення добре узгоджується з тим фактом, що критичні концентрації міцелоутворення (ККМ) для ДБСК та ЛСК складають 0,0069 та 0,0084 М відповідно, в той час як в умовах дослідження концентрації даних кислот склали 0,02 – 0,04 М. Водночас, у присутності наночастинок SnO<sub>2</sub>, вихід в присутності цих допантів вищий, ніж з TiO<sub>2</sub>, що, вірогідно, пов'язано з більшою конверсією мономеру (див. 3.3).



**Рис. 3.13.** Вплив наночастинок на вихід ПАНІ (а) в залежності від використаного допанту (б) використаного співвідношення Ан:TiO<sub>2</sub> (мас.%) в присутності ДБСК

На рис. 3.13б показано вплив масового співвідношення Ан:TiO<sub>2</sub> в реакційній суміші на вихід полімеру при використанні допанту ДБСК. Збільшення масової частки TiO<sub>2</sub> від 50 до 80 мас.% веде до значного (~2 рази) росту виходу ПАНІ, що корелює зі збільшенням константи  $k_2$  (див. 3.3). Однак, подальше збільшення вмісту наночастинок з 80 до 90 мас.%, практично не впливає на вихід полімеризації. Більше того, подальше додавання TiO<sub>2</sub> призводить до помітного зменшення виходу полімеризації ПАНІ. Таку поведінку, в цілому, можна пояснити проходженням через оптимум полімеризаційного співвідношення Ан:TiO<sub>2</sub>, яке, вірогідно, пов'язане зі

ступенем заповненням мономером поверхні наночастинок та, відповідно, із співвідношенням швидкостей полімеризації аніліну в адсорбційному шарі на поверхні наночастинок та в об'ємі розчину.

На користь впливу фактору заповнення поверхні свідчить і оцінка геометричних параметрів учасників процесу. Оскільки молярна маса ( $M$ ) Ан становить 93,13 г/моль, густина Ан ( $d$ ) становить 1,02 г/см<sup>3</sup>, то прийнявши кількість речовини ( $n$ ) рівною одному молю, отримаємо:

$$V_{1 \text{ моль}}^{\text{Ан}} = \frac{M}{d} \times n = \frac{93,13}{1,02} \times 1 = 91,30 \text{ см}^3$$

Оскільки один моль речовини містить постійну кількість складових частинок (число Авогадро,  $N_A$ ), а саме  $6,022 \cdot 10^{23}$ , то об'єм однієї молекули Ан складає:

$$V_{1 \text{ молекула}}^{\text{Ан}} = \frac{91,30}{6,022 \cdot 10^{23}} = 1,516 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3$$

Таким чином, прийнявши спрощення, що молекули аніліну мають сферичну форму і при адсорбції на поверхні наночастинок вкривають поверхню рівну площі перерізу цієї сфери, мінімальна кількість мономера, необхідна для покриття моношаром усіх наночастинок при масовому мінімальному використаному співвідношенні Ан:TiO<sub>2</sub> = 5:95 мас.%, можна оцінити наступним чином:

$$V_{An} = \frac{4}{3} \pi r_{An}^3 \Rightarrow r_{An} = \sqrt[3]{\frac{3V_{An}}{4\pi}}$$

$$S_{An} = \pi r_{An}^2 = \pi \left( \sqrt[3]{\frac{3V_{An}}{4\pi}} \right)^2 = 3,14 \left( \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 1,516 \cdot 10^{-28}}{4 \cdot 3,14}} \right)^2 = 3,44 \cdot 10^{-19} \text{ м}^2$$

Тобто, в перерахунку на 1 г суміші аніліну з наночастинками  $\text{TiO}_2$  (питома площа  $\text{TiO}_2 = 210 \text{ м}^2/\text{г}$ ), необхідна кількість Ан складатиме:

$$m_{An} = n_{An} \cdot M_{An} = \frac{N_{An}}{N_A} \cdot M_{An} = \frac{S_{TiO_2} \cdot M_{An}}{S_{An} \cdot N_A}$$

$$m_{An} = \frac{(210 \cdot 0,95) \cdot 93,12}{3,44 \cdot 10^{-19} \cdot 6,022 \cdot 10^{23}} = 0,09 \text{ г}$$

де  $V_{An}$  – об'єм однієї молекули аніліну,  $R_{An}$  – радіус молекули аніліну,  $S_{An}$  – поверхня яку вкриває одна молекула аніліну,  $n_{An}$  – кількість речовини аніліну,  $M_{An}$  – молярна маса аніліну,  $N_{An}$  – число молекул аніліну,  $N_A$  – число Авогадро,  $S_{TiO_2}$  – загальна площа поверхні дисперсних наночастинок  $\text{TiO}_2$ .

Таким чином, взятої для синтезу кількості мономера ( $1 - 0,95 = 0,05 < 0,09 \text{ г}$ ) недостатньо, щоб покрити всю поверхню наночастинок. Разом з тим, у наведених розрахунках, для їх спрощення, не приймається до уваги той факт, що анілін у реакційному середовищі знаходиться у формі солі. Остання має більші розміри, а значить в разі використання ДБСК, припустивши що загальний об'єм комплексу Ан-ДБСК рівний сумі окремих об'ємів аніліну та ДБСК, необхідна для покриття маса речовини зменшується до 0,03 г. Очевидно, що збільшення частки аніліну у співвідношенні Ан: $\text{TiO}_2$  веде до зменшення поверхні, необхідної для покриття, і збільшення кількості солі Ан-ДБСК у об'ємі розчину (таблиця 3.5).

Введення наночастинок веде до утворення структури ядро-оболонка, в якій наночастинки  $\text{TiO}_2$  є ядром покритим оболонкою ПАНІ. Наночастинки мають високу поверхневу енергію, що веде до їх агломерації, і зменшення загальної площі питомої поверхні введеної дисперсної фази. В свою чергу, це веде до виникнення у реакційному середовищі двох типів часток, що знаходяться у динамічній рівновазі: вільного поліаніліну та інкапсульованих у поліаніліні наночастинок або агломератів  $\text{TiO}_2$  [113]. Це припущення добре

узгоджується із наведеними розрахунками адсорбційної ємності дисперсної фази наночастинок  $\text{TiO}_2$ .

Таблиця 3.5

**Результати розрахунку кількості солі необхідної для покриття всіх наночастинок в залежності від співвідношення  $\text{An}:\text{TiO}_2$ .**

Використане співвідношення $\text{An}:\text{TiO}_2$	<b>5:95</b>	<b>10:90</b>	<b>20:80</b>	<b>50:50</b>
Взято $\text{An}$ на 1г нанокompозита / отримано солі $\text{An}$ -ДБСК, г	0,050/0,313	0,100/0,626	0,200/1,252	0,500/3,130
Мінімальна кількість мономеру / солі для покриття усіх наночастинок, г	0,090/0,034	0,085/0,032	0,076/0,028	0,047/0,018

Додатковим фактором, що сприяє утворенню олігомерів у вільному об'ємі розчину є використання в якості допantu ДБСК. Аніони цієї кислоти мають великий розмір, який обумовлює накладання певних стеричних обмежень і, відповідно, утруднює доступ окисника до молекул аніліну, адсорбованих у вигляді солі  $\text{An}$ -ДБСК на поверхні наночастинок оксиду металу [103]. Збільшення вмісту наночастинок веде до зменшення концентрації неадсорбованої частини  $\text{An}$ -ДБСК, що сприяє збільшенню виходу полімеризації та росту молекулярної маси ПАНІ. Проте, занадто високий вміст дисперсної фази зменшує вихід продукту і молекулярну масу полімеру (див. 4.1). Така поведінка, ймовірно, пояснюється особливостями використовуваних наночастинок. Зокрема, введення великої кількості наночастинок  $\text{TiO}_2$  на поверхні яких присутні гідроксильні групи, веде до підлужування розчину, що зміщує початковий рівень рН і призводить до неповної конверсії мономера у олігомери (див. 3.2), а висока питома площа наночастинок веде до росту макромолекул або в тонкому шарі, або, навіть, порушення суцільного адсорбційного шару реагентів та утворення окремих локальних «острівців» полімеризації.

\* \*  
\*

Таким чином, основними факторами впливу на кінетичні особливості полімеризації аніліну та вихід ПАНІ в умовах дослідження є присутність у розчині дисперсної фази та природа використаної кислоти-допанту. Формування нерозчинної фази ПАНІ на поверхні наночастинок дозволяє отримувати нанокомпозитні матеріали ПАНІ, що відрізняються від звичайних механічних сумішей більшою рівномірністю розподілу полімеру та значно сильнішою взаємодією між вихідними компонентами. Останнє досягається за рахунок росту ланцюгів полімеру безпосередньо на поверхні наночастинок з утворенням структури типу ядро-оболонка.

Очевидно, що характеристики полімерної оболонки, що вкриває наночастинку, залежать від умов проведення полімеризації (співвідношення реагентів, природа наночастинок, тип допанту тощо). В свою чергу, це може впливати на експлуатаційні властивості нанокомпозитів ПАНІ.

## РОЗДІЛ 4

### ВЛАСТИВОСТІ ЧИСТОГО ПАНІ ТА ЙОГО НАНОКОМПОЗИТІВ

Характеристика синтезованих матеріалів є важливим етапом, що дає можливість оцінити вплив різних параметрів на результуючі властивості. Очевидно, що розуміння впливу наночастинок, які використовувалися при синтезі гібридних матеріалів, їх вмісту, а також природи кислот-допантів грає надзвичайно важливу роль у створенні композиційних матеріалів з високими експлуатаційними параметрами. Використання різних методів і методик дозволило комплексно охарактеризувати отримані матеріали. У свою чергу це дало нам можливість краще зрозуміти вплив не тільки розглянутих вище кінетичних аспектів синтезу цільових наноконкомпозитів, але і таких факторів як вміст фази ЕПП, природа допantu і неорганічної фази в наноконкомпозиті та природа диспергуючого розчинника на важливі у прикладній площині властивості наноконкомпозитів.

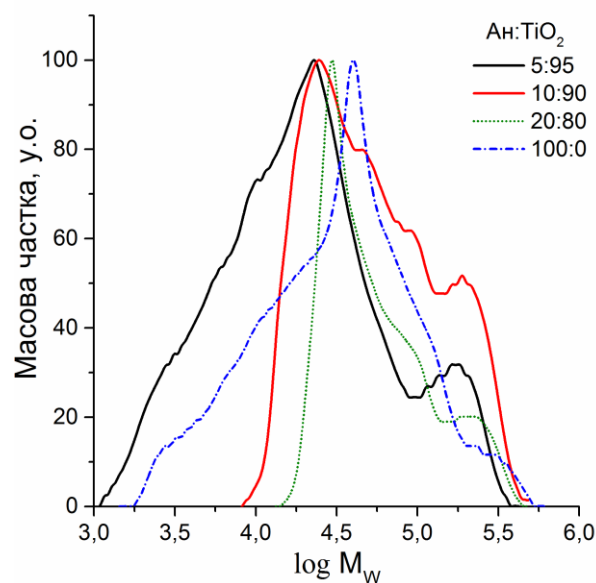
#### **4.1. Молекулярні характеристики синтезованого ПАНІ і його наноконкомпозитів**

Результати вимірювання молекулярної маси ( $M_w$ ) чистого ПАНІ і його наноконкомпозитів представлені на рис. 4.1. Молекулярно-масовий розподіл (ММР) має типовий для ПАНІ характер [239, 240], у всіх випадках домінуючою є низькомолекулярна фракція, аналогічно до конвенційного ПАНІ [241].

Незважаючи на те, що середньомасова молекулярна маса ( $M_w$ ) чистого ПАНІ, синтезованого в присутності ДБСК становить 56000, що практично співпадає із зазвичай отримуваною із розчинів HCl ( $M_w = 53000$ ) [118], рівень полідисперсності ( $M_w/M_n$ ) практично в два рази вищий: 3,93 проти 2,08. Таке збільшення полідисперсності свідчить про присутність макромолекул з відносно невисокою молекулярною масою, які, ймовірно, легше утворюються у міцелярному середовищі, сформованому завдяки поверхневій активності ДБСК



(див. 3.2). Дане припущення дозволяє розглядати процес полімеризації аніліну адсорбованого на поверхні міцел, як такий, що відбувається на границі розділу фаз. Відомо [242], що у звичайній однорідній системі окисник має доступ до мономеру у всіх трьох вимірах, в той час як доступ у системі вода-міцела обмежений двома вимірами сформованої границі розділу. В свою чергу, це може бути причиною появи добре вираженого піку на кривій ММР чистого ПАНІ в області, що відповідає фракції з більш високою молекулярною масою [242]. Разом з тим, спостерігається наявність великої кількості олігомерних компонентів, характерних для окиснювальної полімеризації аніліну [243].



**Рис. 4.1.** Вплив дисперсної фази на молекулярно-масовий розподіл ПАНІ в залежності від використаного при синтезі масового співвідношення Ан:TiO<sub>2</sub>

Синтез аніліну у присутності дисперсної фази TiO<sub>2</sub> з використанням полімеризаційного співвідношення Ан:TiO<sub>2</sub> = 20:80 мас.% дає практично бімодальний характер ММР. Отримана фаза поліаніліну має високу середню молекулярну масу (M<sub>w</sub> = 75800) разом зі значно нижчим показником полідисперсності (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 1,71). Це явище можна пояснити наступним чином: введення наночастинок веде до адсорбції солі аніліну на їх поверхні і утворення локальних концентраційних максимумів, що є сприятливим для утворення нових ланцюгів. Крім того, наночастинок можуть проявляти певний впорядковувачий вплив на зростаючі макромолекули [244, 245].

Подальше збільшення вмісту наночастинок (Ан:TiO<sub>2</sub> = 10:90 мас.%) веде до подальшого збільшення середньомасової молекулярної маси до 79000, а також до часткового росту полідисперсності ( $M_w/M_n = 2,09$ ). Крім того, ММР набуває слабо вираженого полімодального характеру, аналогічно до спостережуваного раніше для гетерогенних полімеризаційних систем [240, 246].

Композит отриманий за низького полімеризаційного співвідношення (Ан:TiO<sub>2</sub> = 5:95) демонструє не тільки значне зниження молекулярної маси ( $M_w = 38000$ ), але й помітний ріст полідисперсності ( $M_w/M_n = 3,26$ ). Таку поведінку можна пояснити присутністю надлишку наночастинок TiO<sub>2</sub> у реакційному середовищі. Ріст питомої поверхні зі збільшенням вмісту дисперсної фази призводить до порушення суцільності адсорбованого шару мономеру та виникнення окремих «острівців» на яких відбувається полімеризація (див. 3.4). Це припущення частково підтверджується зміщенням піку ММР вліво при збільшенні вмісту наночастинок у реакційному розчині та знімками поверхні отриманими методом сканувальної електронної мікроскопії (див. 4.2.2). Вплив використаної при синтезі кислоти-допанту на ММ та ММР полімерної фази ПАНІ у нанокompозитах наведено у табл. 4.1.

*Таблиця 4.1*

**Вплив допанту на молекулярні характеристики ПАНІ синтезованого при співвідношенні Ан:TiO<sub>2</sub> = 10:90 мас.%**

Кислота-допант	БСК	ТСК	КСК	ЛСК	ДБСК
$M_w$	40800	48600	42000	99800	79000
$M_w/M_n$	2,19	2,92	3,33	2,16	2,09

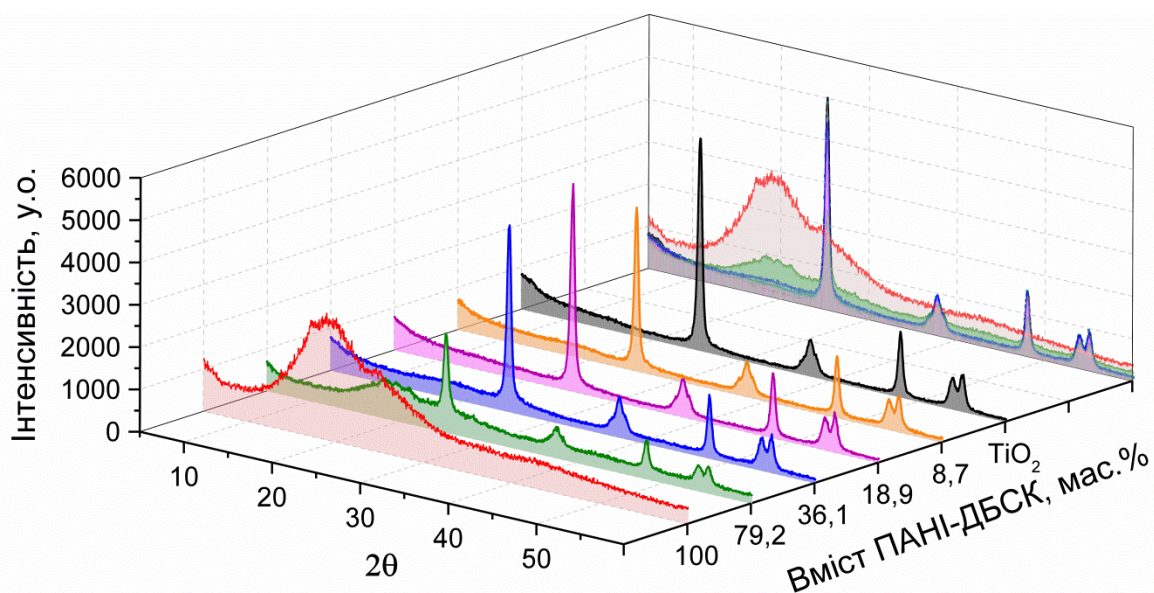
Як видно, тип використаної при синтезі кислоти-допанту суттєво впливає на ММ та ММР ПАНІ. Так, встановлено, що ПАНІ отриманий в присутності кислот з поверхневою активністю (ЛСК, ДБСК) характеризується у 1,6 – 2 рази вищими значеннями ММ та вужчим ММР, порівняно із синтезованими у присутності допантів без поверхневої активності (БСК, ТСК, КСК). Оскільки

анілін перебуває у розчині у вигляді солі, у випадку ЛСК та ДБСК відбувається певне концентрування мономеру у міцелах. Вірогідно, разом з упорядковуючим ефектом наночастинок, це сприяє утворенню полімеру з кращими молекулярними характеристиками.

Таким чином, введення наночастинок до реакційного середовища веде до росту ММ та звуження ММР. Найвища молекулярна маса досягається при використанні полімеризаційного співвідношення  $\text{An}:\text{TiO}_2 = 10:90$  мас.% в присутності допантів що проявляють поверхневу активність.

## 4.2. Дослідження структури і морфології чистого ПАНІ та його нанокompatитів

**4.2.1. Рентгенографічний аналіз.** Спектри ширококутового розсіювання рентгенівських променів нанокompatитів ПАНІ на основі анатазу демонструють слабкі зміни спектру чистого  $\text{TiO}_2$  зі збільшенням вмісту полімерної фази (рис. 4.2).

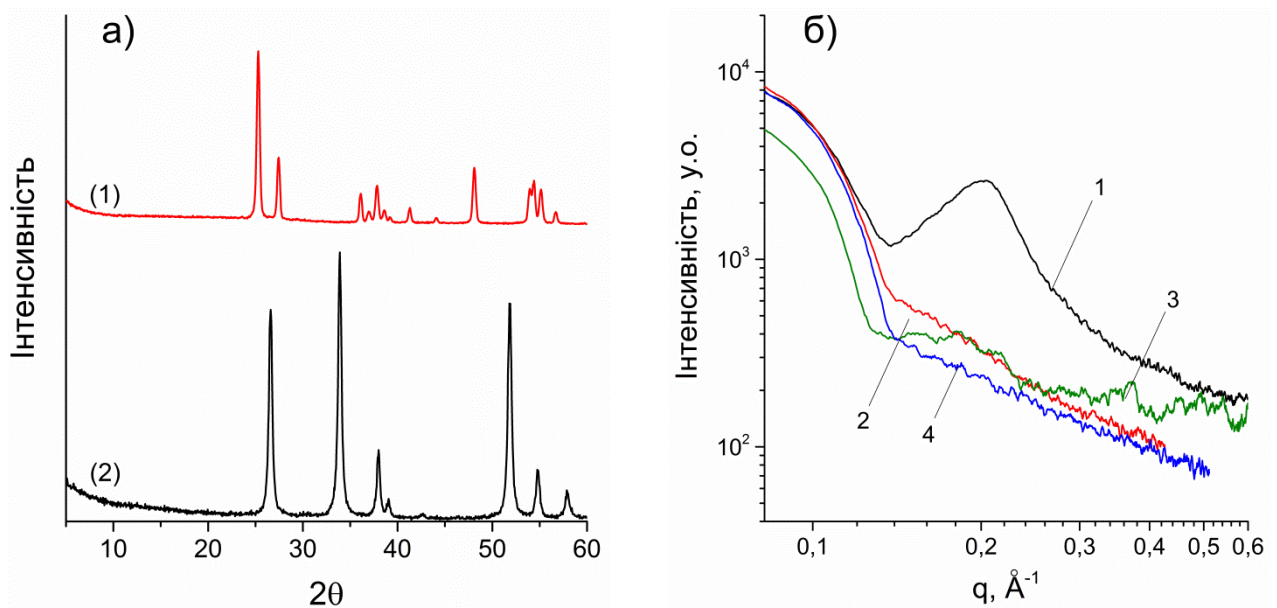


**Рис. 4.2.** Ширококутові дифрактограми нанокompatитів  $\text{TiO}_2/\text{ПАНІ-ДБСК}$  із різним вмістом полімерної фази

Разом з тим, при низькому вмісті ПАНІ відсутні будь-які кристалічні піки власне полімеру. Автори [113] і [114] приписують це явище адсорбції аніліну

на поверхні наночастинок, що веде до «прищеплення» ланцюгів ПАНІ і тим самим перешкоджає його кристалізації. У випадку чистого ПАНІ або при його високому вмісті у нанокompозитах, основні піки полімеру локалізовані в діапазоні  $12^\circ - 35^\circ$ , так чистий ПАНІ-ДБСК має видимий пік близько  $25^\circ$  і плечі близько  $17,4^\circ$  та  $29,1^\circ$ , що відносять до кристалічної фази, а також широке асиметричне розсіювання, що відповідає аморфній фазі [193, 247]. Дифракційні піки чистого  $\text{TiO}_2$  і нанокompозитів практично співпадають і розташовані при  $2\theta=25,3, 37,9, 48, 54$  та  $55,1^\circ$ , що відповідає кристалографічним площинам (101), (004), (200), (105) і (211) відповідно.

Спектри малокутового розсіювання рентгенівських променів виявити лише невелику різницю в структурі синтезованих нанокompозитів і чистого ПАНІ (рис. 4.3).



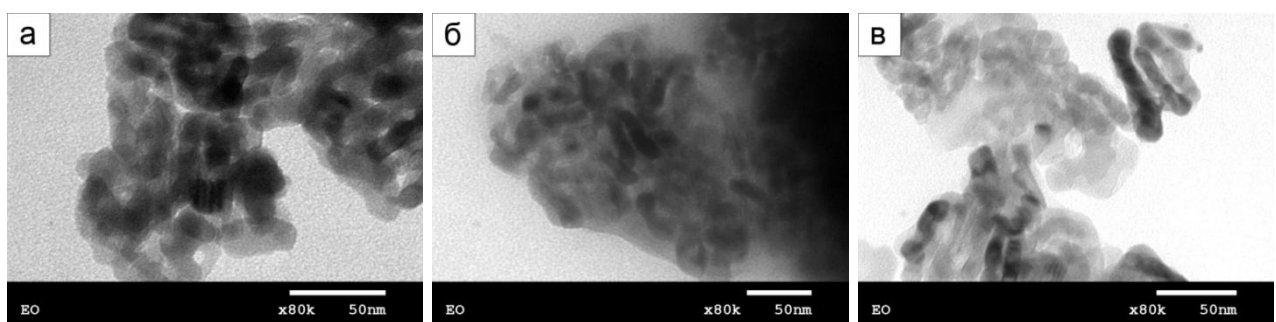
**Рис. 4.3.** Рентгенографічні спектри чистого ПАНІ і його нанокompозитів: (а) ширококутові дифрактограми (1) рутил  $\text{TiO}_2$ /ПАНІ-ДБСК, (2)  $\text{SnO}_2$ /ПАНІ-ДБСК; (б) малокутові дифрактограми (1) ПАНІ-ДБСК, (2) анатаз  $\text{TiO}_2$ /ПАНІ-ДБСК, (3) рутил  $\text{TiO}_2$ /ПАНІ-ДБСК, (4)  $\text{SnO}_2$ /ПАНІ-ДБСК.

Подібний характер згасання інтенсивності при значеннях  $q < 0,14 \text{ \AA}^{-1}$  передбачає відсутність як крупно- так і дрібномасштабних структурних неоднорідностей у нанокompозитах ПАНІ [248]. Разом з тим в області  $q =$

$0.204 \text{ \AA}^{-1}$ , на спектрі чистого ПАНІ-ДБСК спостерігається чіткий рефлекс, що відповідає міжланцюговій відстані  $d = 2\pi/q \approx 3,1 \text{ нм}$ . Тобто у нанокompозитах з низьким вмістом полімеру, з огляду на малу результуючу товщину оболонки ПАНІ-ДБСК, можна припустити існування полімеру у специфічному неструктурованому стані.

Таким чином, присутність полімеру не впливає на кристалічність наночастинок. У той же час, полімерна фаза у нанокompозитах із малим вмістом ПАНІ знаходиться у специфічному неструктурованому стані. При більш високому вмісті ПАНІ на рентгенографічних спектрах проявляється власна кристалічна структура полімеру.

**4.2.2. Вплив диспергуючого розчинника на морфологію синтезованих матеріалів.** ТЕМ знімки вихідних наночастинок  $\text{TiO}_2$ , показали вони мають асиметричну рисоподібну форму із середньою довжиною близько 20 – 30 нм і діаметром 10 – 15 нм (рис. 4.4а). В процесі полімеризації аніліну в присутності різних допантів і цих наночастинок останні не змінюють свою форму, а на їх поверхні осаджується ПАНІ у вигляді оболонки (рис. 4.4б та 4.4в). Однак, як видно з рис. 4.4б та 4.4в, у випадку ДБСК утворювана структура нанокompозитів є більш агломерованою порівняно зі сформованою в присутності допantu ЛСК.



**Рис. 4.4.** ТЕМ знімки (а) наночастинок  $\text{TiO}_2$  та нанокompозитів (б)  $\text{TiO}_2/\text{ПАНІ-ДБСК}$ , (в)  $\text{TiO}_2/\text{ПАНІ-ЛСК}$  отриманих при співвідношенні  $\text{TiO}_2:\text{Ан} = 90:10 \text{ мас.}\%$

Детальний аналіз збільшених ТЕМ показав, що товщина оболонки ПАНІ у нанокompозитах виділеніх одразу після синтезу у водному середовищі (до дії

диспергуючого розчинника) є досить близькою в обох випадках і варіюється в межах 6 – 12 нм. Однак, виявилось, що на стадії диспергування нанокompatитів у органічних розчинниках при формуванні сенсорних шарів на електродах, їх морфологія суттєво змінюється. Нами встановлено, що дані зміни залежать від природи диспергуючого розчинника, використаного допанта (може полегшувати розчинність ПАНІ [80]), а також вмісту фази полімеру у нанокompatиті.

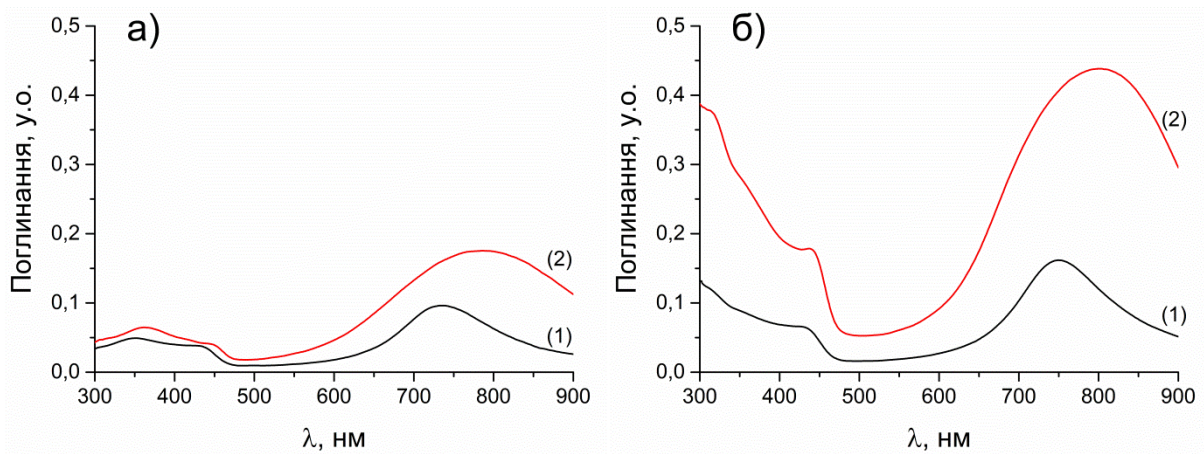
Вплив природи розчинника на фазу ПАНІ в процесі диспергування нанокompatитів досліджено на прикладі дихлороцтової кислоти (ДХОК) і хлорбензолу (ХБ), що зазвичай використовують для цієї задачі при виготовленні сенсорних структур. Враховуючи позитивний вплив ДБСК на розчинність та перероблюваність ПАНІ [80], дослідження виконано з використанням нанокompatита  $\text{TiO}_2$ /ПАНІ-ДБСК та чистого ПАНІ-ДБСК.

Встановлено, що повільне та обережне додавання дихлороцтової кислоти до віали, що містить порошки чистого поліаніліну або його нанокompatита супроводжується практично миттєвою появою зеленого кольору в об'ємі розчину. В той же час, заміна диспергуючого розчинника на ХБ дозволяє отримати дві окремі фази. Зміна кольору відбувається повільно і з градієнтом, характерним для процесів на які накладаються дифузійні обмеження. Для підтвердження різниці у здатності ДХОК та ХБ до розчинення поліаніліну, через 60 хв дії відповідних розчинників було знято електронні спектри отриманих розчинів чистого ПАНІ і його нанокompatита на основі  $\text{TiO}_2$ .

Приготовлені дисперсії однакової концентрації центрифугували протягом 45 хв при швидкості 5000 об./хв перед зйомкою спектрів з метою видалення диспергованих наночастинок. Для виключення впливу розчинників, їх спектри були вираховані зі спектрів розчинів ПАНІ. Результати впливу використаного розчинника на швидкість розчинення як чистого ПАНІ, так і його фази у нанокompatиті представлені на рис. 4.5.

З рис. 4.5 видно, що при використанні в якості розчинника-диспергента дихлороцтової кислоти спостерігається вища інтенсивність типових для



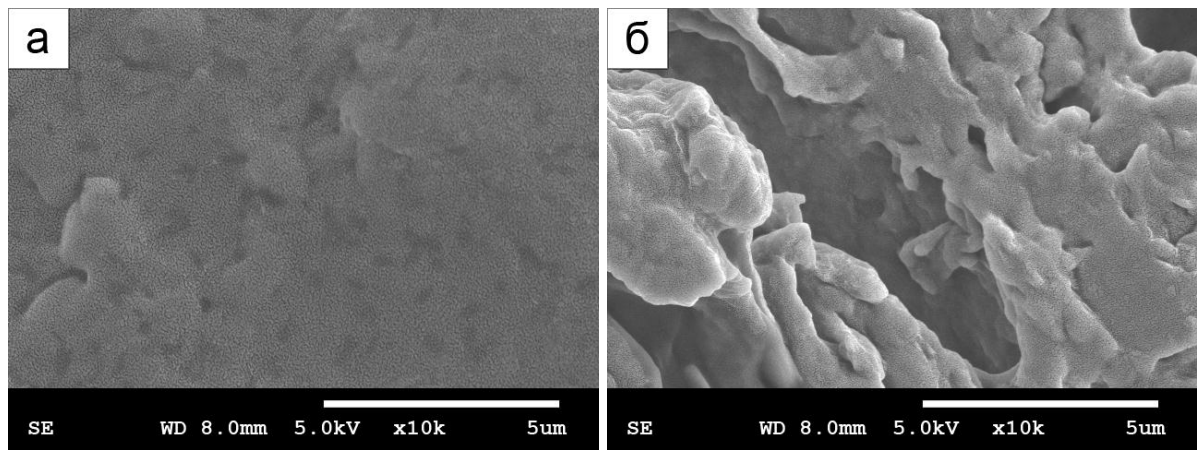


**Рис. 4.5.** Електронні спектри розчинів **(а)** ПАНІ-ДБСК та **(б)** нанокompозита  $\text{TiO}_2/\text{ПАНІ-ДБСК}$  (вміст ПАНІ-ДБСК – 18,9 мас.%) після 60 хв дії (1) ХБ, (2) ДХОК

допованого ПАНІ смуг поглинання [119] як у випадку чистого полімеру так і для його нанокompозита на основі  $\text{TiO}_2$ . Очевидно, що наслідком такого розчинення є зміна морфології синтезованих матеріалів.

Відмінності у впливі диспергуючого розчинника на морфологію чистого ПАНІ та його нанокompозитів, нами було візуалізовано за допомогою сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ). Виявилось, що хлорбензол є м'яким диспергуючим розчинником, що практично не розчиняє ПАНІ-ДБСК (рис. 4.5) і задовільно диспергує синтезовані полімерні матеріали з одночасним збереженням оригінальної структури. Рис. 4.6 показує досить пористу природу чистого ПАНІ-ДБСК, диспергованого в ХБ і вилитого на поверхню скляної підкладки.

Така різниця може бути пов'язана з різними температурами кипіння ( $t_{\text{кип}}$ ) обох розчинників. Так, ДХОК дає в'язкі істинні розчини з ПАНІ-ДБСК зручні для нанесення чутливих шарів на електроди. Однак, через високу  $t_{\text{кип}}$  ( $194\text{ }^\circ\text{C}$ ) при цьому утворюються щільні непористі шари з низькою питомою площею. Розчинність ПАНІ-ДБСК у ХБ ( $t_{\text{кип}} = 131\text{ }^\circ\text{C}$ ) дуже низька, а сам ХБ досить швидко випаровується з нанесеного шару, що супроводжується формуванням великої кількості мікро- і макропор.

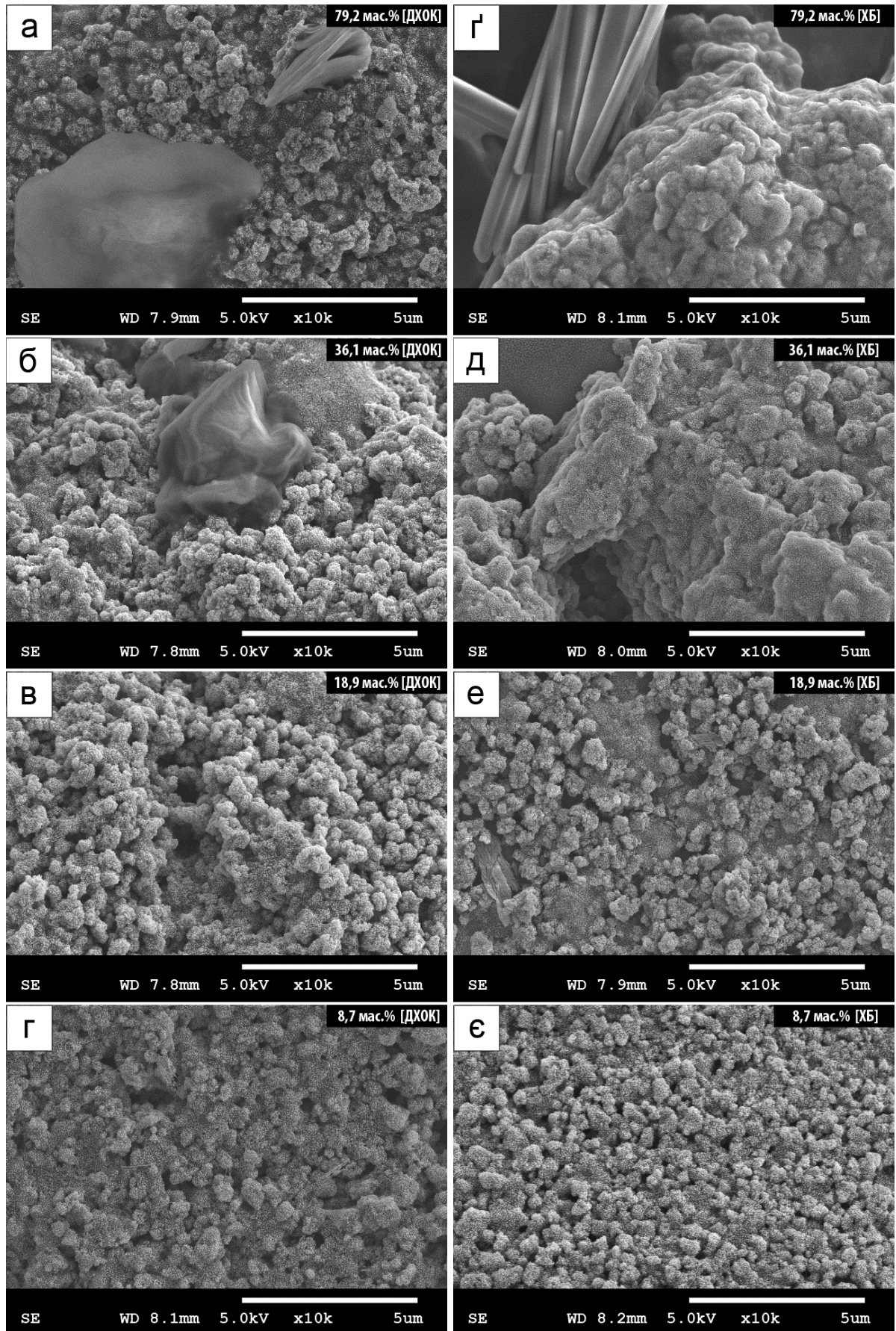


**Рис. 4.6.** СЕМ знімки поверхні шарів ПАНІ-ДБСК вилитих з **(а)** ДХОК та **(б)** ХБ

Нами встановлено, що при високому вмісті фази ПАНІ-ДБСК у нанокompозитах (79,2 мас.%) морфологія сформованих матеріалів представляє собою повністю оклюдовану структуру із заниженими значеннями площі поверхні (рис. 4.7 г–є). Тим не менш, середній розмір агломератів, що утворюються є практично однаковим у всіх нанокompозитах (600 – 620 нм). Крім того, високий вміст полімеру (див. 3.4) стимулює процеси самоорганізації, які проявляються у рості індивідуальних волокон ПАНІ. Цей ефект є більш очевидним у випадку нанокompозита, що містить 79,2 мас% допованого полімеру. Довжина сформованих волокон ПАНІ-ДБСК складає 5 – 14 мкм (основна фракція ~8 мкм) і товщиною 280 – 480 нм (основна фракція ~440 нм) (рис. 4.7). Слід зазначити, що волокна мають тенденцію до злипання в процесі росту.

Використання ДХОК змиває верхній шар полімеру і оголює поверхню наночастинок. В результаті на мікрофотографіях можна спостерігати полімерні утворення планарного типу, що, найбільш ймовірно, є залишками агломератів волокон на різних стадіях розчинення (рис. 4.7а), в той час як безформні утворення є представниками частинок ПАНІ, що утворилися у вільному об'ємі розчину (див. 3.4). Вірогідно, дані частинки були «поглинуті» в процесі полімеризації та приховані загальним шаром полімеру. Вони також спостерігаються у композиті з більш низьким вмістом ПАНІ-ДБСК (36,1 мас.%)





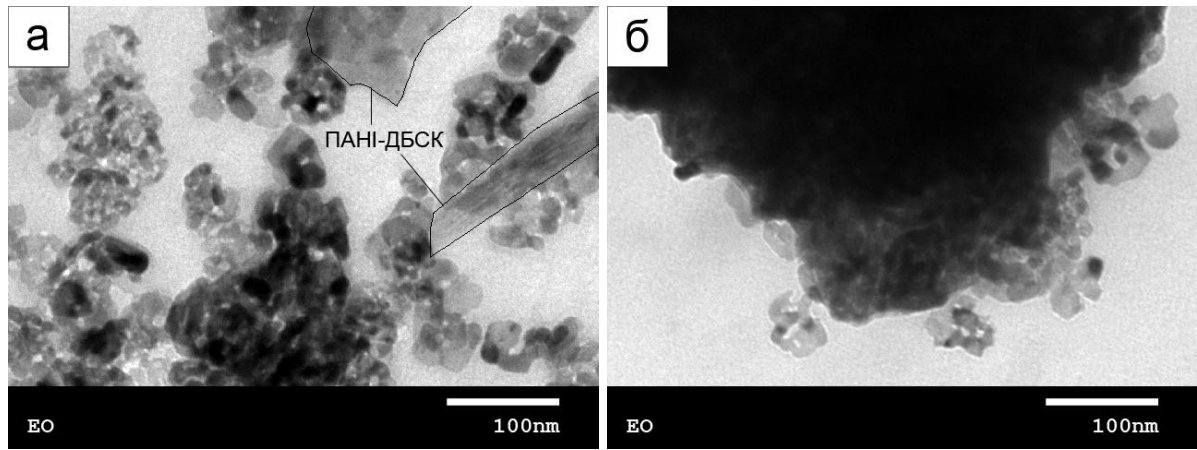
**Рис. 4.7.** СЕМ знімки нанокompозитів  $\text{TiO}_2/\text{PANI-DBSC}$  із різним вмістом полімерної фази вилиті із ДХОК (ліва частина) та ХБ (права частина)

диспергованому у ДХОК (рис. 4.7б) і очікувано приховані у випадку використання в якості розчинника хлорбензолу (рис. 4.7д). Подальше зниження вмісту ПАНІ-ДБСК у нанокompозиті (18,9 мас.%) (рис. 4.7в та е) сприяє оптимальному розподілу полімеру на поверхні наночастинок без утворення включень чистого ПАНІ. В результаті утворюється більш пористий шар із покращеними сенсорними властивостями. Таким чином, диспергування у ДХОК порушує вже оптимізовану структуру і призводить до падіння сенсорної чутливості (див. 5.2).

Вміст ПАНІ-ДБСК у нанокompозиті на рівні 8,7 мас.% є занадто низьким і його, очевидно, недостатньо для покриття поверхні всіх наночасток. Таким чином, в даному випадку, ПАНІ виступає скоріше у ролі своєрідного клею, що скріплює агломерати  $TiO_2$ . Непрямим підтвердженням цього факту є помітне зниження середнього розміру агломератів до 450 нм (рис. 4.7е). Очевидно, що невеликий вміст полімеру легко вимивається ДХОК з композиційного матеріалу. В результаті, після виливання плівки нанокompозита, формується двошарова структура, що містить окрему фазу  $TiO_2$  покриту щільним шаром полімеру з малою питомою площею поверхні (рис. 4.7г).

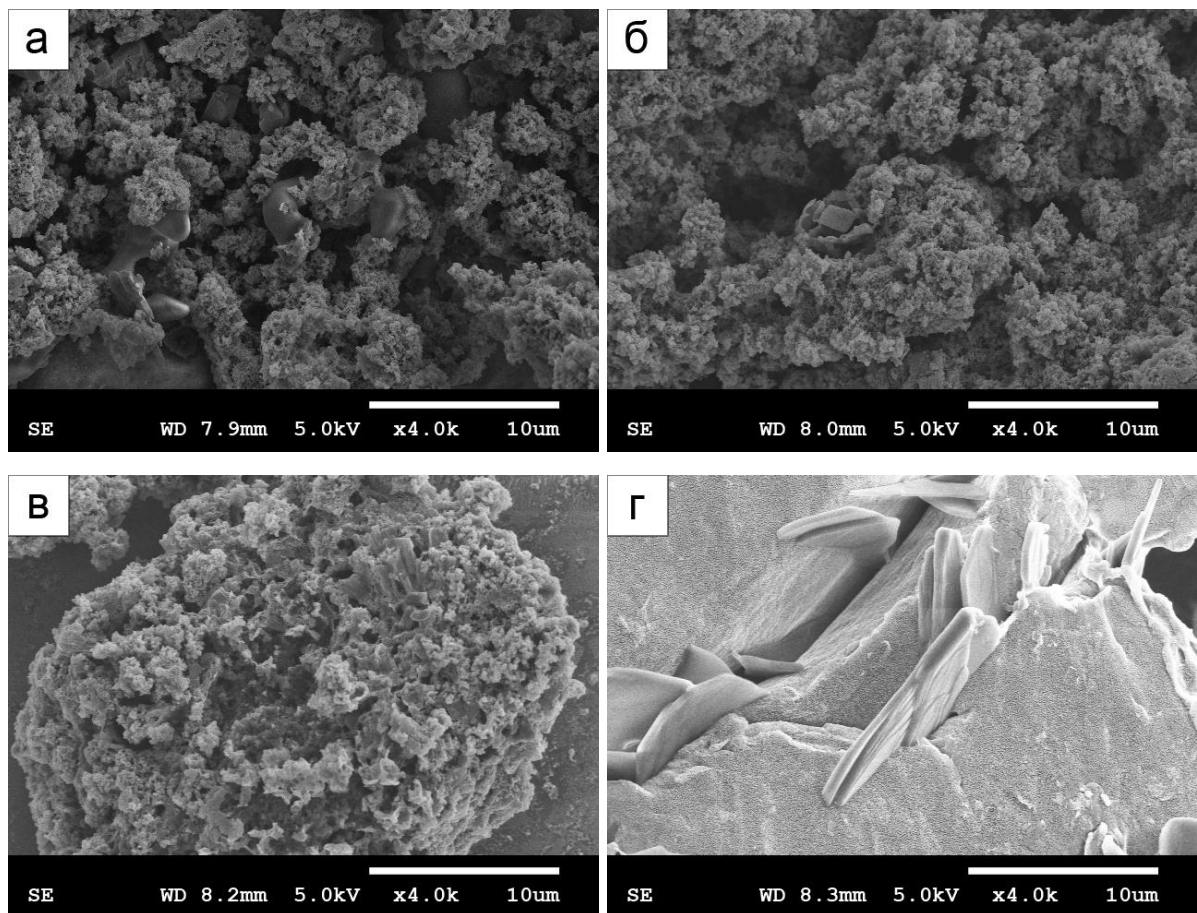
Наявність відмінностей у морфології нанокompозитів ПАНІ після використання різних розчинників підтверджується ТЕМ знімками. Зокрема, при диспергуванні нанокompозита з вмістом ПАНІ-ДБСК 36,1 мас.% в ДХОК спостерігається окрема фаза полімеру (обведена чорними лініями, рис. 4.8а), в той час як завдяки низькій розчинюючій здатності ХБ вихідна структура практично не змінюється.

Таким чином, використання ДХОК у якості диспергуючого розчинника істотно змінює цільову морфологію синтезованих нанокompозитів і погіршує їх сенсорні властивості. У зв'язку з цим використання хлорбензолу як диспергуючого розчинника є більш раціональним, оскільки він не впливає на структуру нанокompозитів ПАНІ. Крім того, це дозволяє уникнути накладання ефектів вторинного допування [249], як у випадку ДХОК і дає змогу більш точно оцінити сенсорну чутливість синтезованих матеріалів.



**Рис. 4.8.** ТЕМ знімки сформованих шарів нанокompозита  $\text{TiO}_2/\text{ПАНИ-ДБСК}$  (36,1 мас.% ПАНИ-ДБСК) диспергованого у **(а)** ДХОК та **(б)** ХБ

**4.2.3. Вплив вибору допantu на морфологію синтезованих матеріалів.** Вплив використаних кислот-допantів на морфологію синтезованих матеріалів показаний на рис. 4.9.

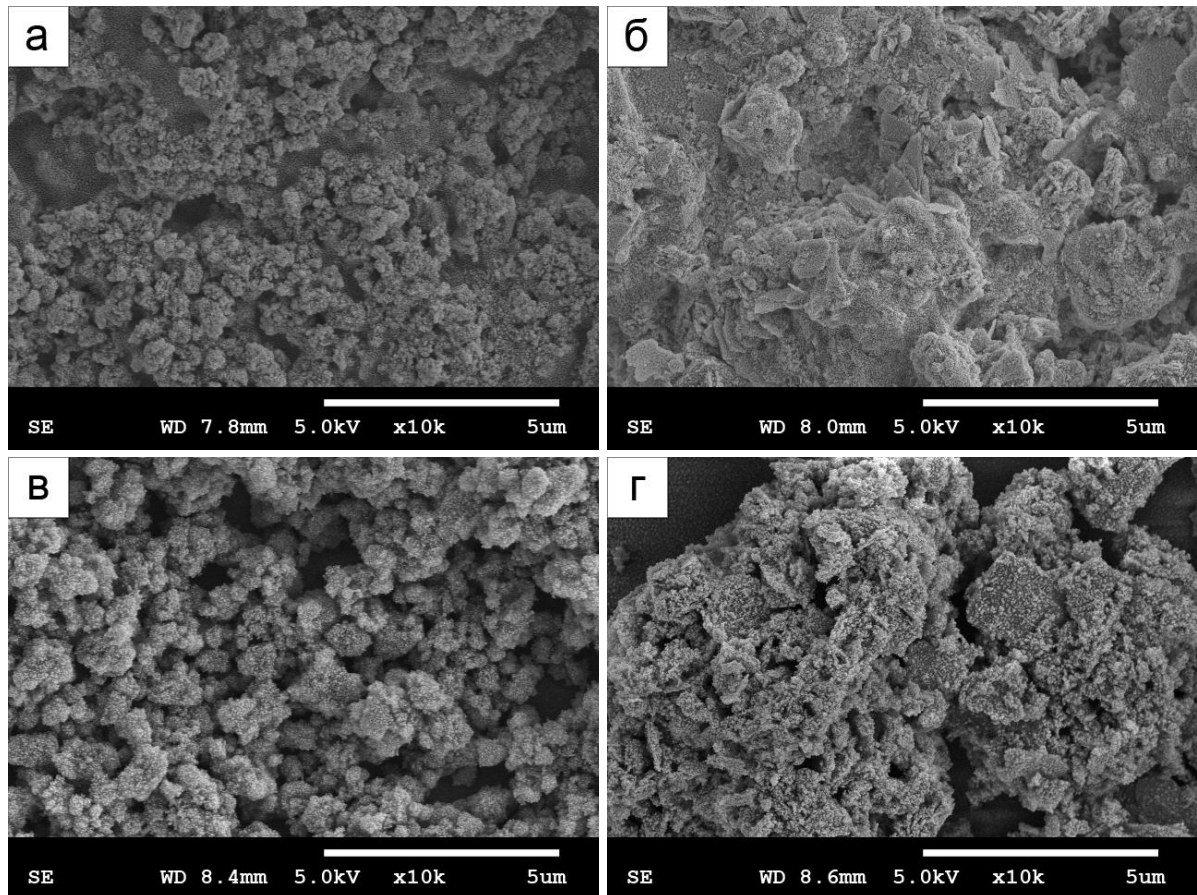


**Рис. 4.9.** СЕМ знімки шарів чистого ПАНИ отриманого в присутності допantів **(а)** БСК, **(б)** ТСК, **(в)** КСК, **(г)** ЛСК.

Як видно, морфологія полімеру синтезованого у присутності малих допантів (БСК, ТСК, КСК) має дуже схожу структуру (рис. 4.9а-в), подібну до отриманої авторами [250] в умовах синтезу при інтенсивному перемішуванні. У той же час, ПАНІ, отриманий у присутності ЛСК (рис. 4.9г) демонструє відносно щільну структуру в порівнянні з більш губчастою у випадку використання БСК, ТСК і КСК. Це явище, ймовірно, пов'язано з тим, що з використаних кислот-допантів тільки ЛСК подібно до ДБСК проявляє поверхневу активність. Утворення міцел підвищує в'язкість реакційного середовища, і зменшує реальну швидкість перемішування розчину. Відповідно, процес формування ПАНІ має тенденцію до гомогенної нуклеації [250], що проявляється в утворенні планарних структур. Більша пористість структури чистого ПАНІ (без наночасток) синтезованого в присутності малих допантів зазвичай передбачає вищі сенсорні відгуки до аміаку. Проте, не дивлячись на близькі значення ступеня окиснення полімеру (див. 4.3), сенсорні відгуки знаходилися на тому ж рівні що і матеріалів допованих ЛСК та ДБСК, у разі використання хлорбензолу як диспергуючого розчинника (див. розділ 5). Це явище, вірогідно пояснюється нижчим ступенем протонування ПАНІ отриманого в присутності малих допантів. Це припущення добре узгоджується з результатами термогравіметричних досліджень, які демонструють порівняно невеликі зміни маси, що відповідають втратам допанту (див. 4.5), а також нижчими значеннями електропровідності матеріалів (див. 4.4). Крім того, встановлено, що використання ДХОК у якості диспергуючого розчинника, викликає часткове протонування ПАНІ [249], і значно покращує сенсорні відгуки даних матеріалів (див. 5.2), порівняно із допованими ЛСК та ДБСК, які з самого початку мають високий ступінь протонування.

Таким чином, чисті ПАНІ синтезовані в присутності малих допантів (БСК, ТСК, КСК) мають високопористу структуру. Разом з тим, величина їх сенсорних відгуків до аміаку при нанесенні чутливих шарів із ХБ є досить невисокою. Використання ДХОК веде до часткового протонування і сприяє росту сенсорної чутливості.

**4.2.4. Вплив природи наночастинок на морфологію синтезованих матеріалів.** Порівняння впливу природи наночастинок на результуючу морфологію синтезованих матеріалів показано на рис. 4.10. Для зручності, нанокompозити синтезовані в присутності різних наночастинок позначені як: R – для рутилу, A – для анатазу, S – для  $\text{SnO}_2$ ; число після літери – прийнятий при синтезі вміст наночастинок (мас.%).



**Рис. 4.10.** СЕМ знімки шарів нанокompозитів ПАНІ (а) R90-ДБСК, (б) S90-ДБСК, (в) R90-КСК, (г) S90-КСК.

Нанокompозити на основі рутилу (R90-ДБСК, R90-КСК) мають морфологію аналогічну до нанокompозита з вмістом ПАНІ-ДБСК 18,9 мас.% (A90-ДБСК) (рис. 4.10а, в та 4.7е). Варто відзначити, що R90-КСК має більш високу пористість, ніж R90-ДБСК і A90-ДБСК, а також ближчий до ідеального ступінь окиснення полімеру 0,48 проти 0,46 і 0,49 відповідно. Поєднання цих двох факторів, ймовірно, веде до збільшення сили сенсорних відгуків (див. 5.2). Нанокompозитні матеріали S90-ДБСК і S90-КСК також демонструють схожість

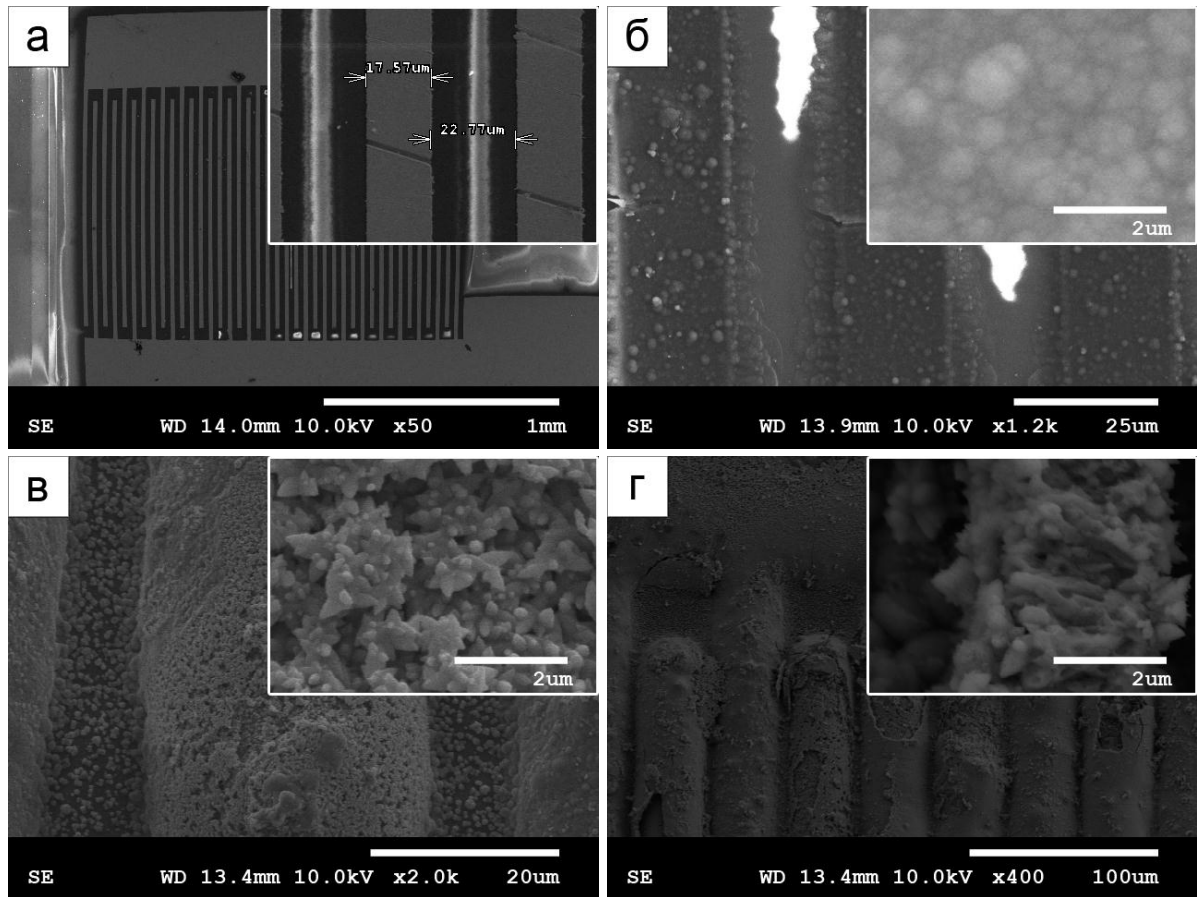
морфології (рис. 4.10б, г), в той час як S90-ДБСК відрізняється меншою пористістю. Останнє, мабуть пов'язано із більш високим виходом полімеризації в разі використання ДБСК (див. 3.4), і, отже, більш високим вмістом полімеру у нанокompозиті. Крім того, з урахуванням більш високої провідності S90-ДБСК (див. 4.4), імовірно, даний композит має вищий ступінь допування. Тому, приймаючи до уваги близькі значення ступеня окиснення для нанокompозитів S90-ДБСК і S90-КСК, основним чинником, що впливає на величину сенсорного відгуку, вірогідно, є пористість чутливого шару.

Таким чином, нанокompозити мають дуже близьку структуру незалежно від використаної в процесі синтезу кислоти-допantu. Разом з тим, гібридні матеріали, отримані в присутності малих допantів демонструють вищу пористість. Останнє є більш значущим фактором, що визначає величину відгуку датчиків, в той час як ступінь допування відходить на другий план, якщо зразки мають однаковий ступінь окиснення полімерної фази у нанокompозиті.

**4.2.5. Морфологія електроосаджених структур поліпіролу.** Відмінності у морфології електрохімічно осаджених чистого поліпіролу (ПП) його гетероструктури ZnO/ПП показані на рис. 4.11.

Як можна бачити, чистий ПП має дуже щільну структуру, яку можна порівняти з отримуваною у в випадку чистого ПАНІ нанесеного з ДХОК (рис. 4.11б та 4.6а). Хоча електроосаджений шар ZnO (рис. 4.11в) більш пористий, ніж чистий поліпірол, наявність великої кількості центрів нуклеації веде до ущільнення його структури та нижчої (порівняно до хімічно синтезованих нанокompозитів) площі поверхні. Отримані в результаті гетероструктури ZnO/ПП мають більш високу пористість ніж чистий ПП і, отже, можуть проявляти більш високу чутливість до аналітів. Разом з тим, електрохімічно синтезовані поліпірол і його гетероструктура ZnO/поліпірол мають меншу пористість в порівнянні з хімічно синтезованими нанокompозитами на основі ПАНІ і, отже, будуть проявляти нижчу сенсорну чутливість.

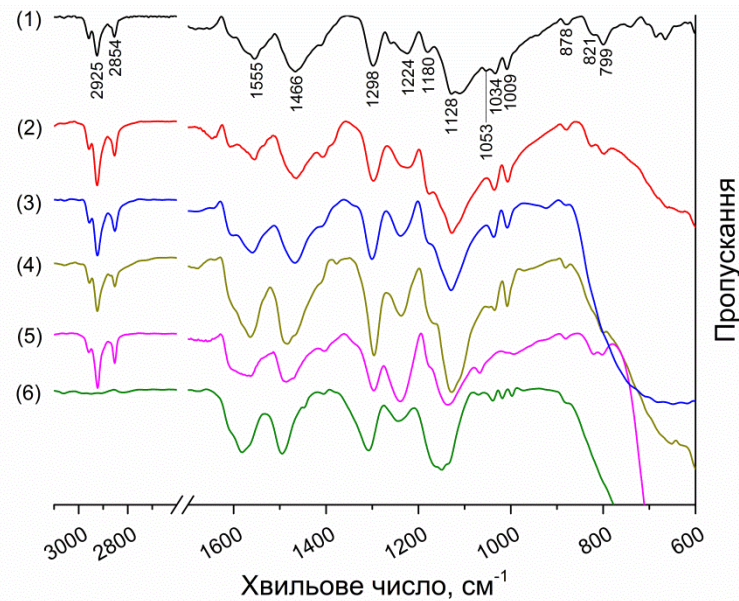




**Рис. 4.11.** СЕМ знімки електрохімічно синтезованих поліпіролу та гетероструктури ZnO/ПП (а) чистий електрод, (б) електроосаджений шар поліпіролу, (в) електроосаджений шар ZnO, (г) гетероструктура ZnO/ПП.

#### 4.3. FTIR спектроскопічні дослідження чистого ПАНІ та його нанокompозитів

Різниця в інфрачервоних спектрах хімічно синтезованого чистого поліаніліну і його нанокompозитів на прикладі характерних представників групи великих (ДБСК) і малих допантів без поверхневої активності (БСК), показана на рис. 4.12. Так, ІЧ спектри чистого ПАНІ і його нанокompозитів містять типовий для допованого поліаніліну набір смуг [105, 106, 251, 252] (табл. 4.2). Піки при 2924 та 2854  $\text{cm}^{-1}$  відносяться до коливань  $-\text{CH}_3$  і  $-\text{CH}_2$  груп алкільних ланцюгів. Ці піки, природно, присутні тільки у випадку матеріалів допованих ДБСК і відсутні в разі використання допанту БСК.



**Рис. 4.12.** ІЧ спектри (1) ПАНІ-ДБСК, (2) А80-ДБСК, (3) R90-ДБСК, (4) А90-ДБСК, (5) S90-ДБСК та (6) А90-БСК.

Характерні для власне ПАНІ піки розташовані при  $1555$  і  $1466$   $\text{cm}^{-1}$  і відповідають валентним коливанням хіноїдних та бензеноїдних кілець відповідно. Разом з тим у нанокompозитах спостерігається незначний синій зсув при зміні типу допанту або наночастинок. Цей ефект найбільш чітко проявляється при порівнянні положення смуг чистого ПАНІ-ДБСК і нанокompозитів (R90-ДБСК, А90-ДБСК, S90-ДБСК і А90-БСК). Згідно до [251] таке зміщення смуг вказує на більш високий ступінь протонування ПАНІ-ДБСК, і, отже, вищу провідність матеріалу [254].

Піки при  $1298$  і  $1224$   $\text{cm}^{-1}$  приписують до первинних і вторинних амінів відповідно. Зміна висот цих піків може бути віднесена до різниці у ступені допування та відмінностей у будові використаного допанту. Додатковим фактором, що впливає на форму і зміщення піків є формування водневих зв'язків між допованим полімером і ОН групами на поверхні наночастинок  $\text{SnO}_2$  і  $\text{TiO}_2$ . Смуга поглинання розташована при  $1128$   $\text{cm}^{-1}$  відповідає структурам  $\text{B-N}^+\text{H}=\text{Q}$  або  $\text{B-N}^+\text{H-B}$  [106, 199]. Смугу при  $1111$   $\text{cm}^{-1}$  зазвичай відносять до площинних вигинів  $-\text{CH}=\text{}$ . Слабкі смуги при  $1034$  та  $1009$   $\text{cm}^{-1}$  відповідають валентним коливанням  $\text{S}=\text{O}$  зв'язку кислот-допантів. Смугу при  $799$   $\text{cm}^{-1}$



Таблиця 4.2

## Основні смуги ПАНІ та природа їх коливань [105, 106, 199, 252, 253]

ПАНІ-ДБСК	A80-ДБСК	R90-ДБСК	A90-ДБСК	S90-ДБСК	A90-БСК	Природа коливань
2925	2925	2923	2925	2925	–	–CH <sub>3</sub> коливання у алкільних ланцюгах
2854	2853	2853	2853	2853	–	Симетричні –CH <sub>2</sub> – розтягування у алкільних ланцюгах (ДБСК)
1555	1555	1559	1564	1564	1581	Розтягування хіноїдного кільця
1466	1465	1467	1483	1486	1495	Розтягування бензеноїдного кільця
1298	1297	1300	1296	1297	1308	розтягуючі C–N коливання, позаплощинні вигинання –NH–
1224	1223	1238	1237	1239	1245	розтягуючі коливання C–N <sup>+</sup> *
1180	1176	~1178	~1174	~1176	~1166	Площинні вигинання C–H
1128	1127	1129	1130	1136	1149	Коливання Q=N <sup>+</sup> H–B або B–NH <sup>+</sup> –B
1053	–	–	1048	1067	–	Коливання N=Q=N, SO <sub>3</sub> <sup>–</sup>
1034	1036	1037	1036	–	1038	Розтягування S=O
1009	1007	1008	1008	–	1018	Розтягування S=O, вигинання –CH <sub>3</sub>
878	878	880	880	881	~880	Коливання хіноїдного кільця
821	825	–	–	821	–	Позаплощинні вигинання –CH= 1,2,4-тризаміщеного бензольного кільця
799	798	–	798	802	–	Позаплощинні –CH= вигинання 1,4-заміщеного бензольного кільця

відносять до позаплощинних вигинів –CH= у 1,4-заміщеному бензольному кільці. У випадку нанокompозитів на основі рутилу і анатазу вона перекривається сильним поглинанням наночастинок TiO<sub>2</sub>.

Відомо [255, 256], що процес протонування ПАНІ не змінює число електронів у системі, в той час як зміни у ступені окиснення (CO) значно впливають на електронну густину. Оцінка CO синтезованих чистого ПАНІ і його нанокompозитів, зроблена на основі відношення висот хіноїдного (D<sub>Q</sub>) і бензеноїдного (D<sub>B</sub>) піків поглинання (див. формулу 2.1), підтверджує різні електронні стани чистого полімеру і його фази у нанокompозиті [197]. Згідно до [257], відношення висот смуг близьке до 80% характерне для емеральдину і зменшується до приблизно 20% для лейкоемеральдину. Всі матеріали демонструють слабку кореляцію CO із природою використаної кислоти-

доптанту. Проте, у випадку наноккомпозитів значення CO значно ближчі до ідеального значення 0,5 (табл. 4.3, що свідчить про більшу кількість хіноїдоімінних груп у полімерній фазі наноккомпозитів ПАНІ.

Таблиця 4.3

**Ступінь окиснення ПАНІ та його фази у наноккомпозитах, розрахований за даними ІЧ спектроскопії**

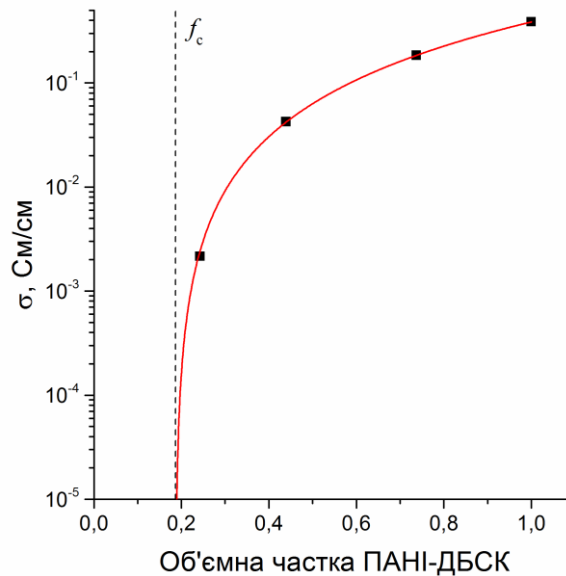
Матеріал	Чистий ПАНІ	Композит R90	Композит A90	Композит S90
Допант	$CO = D_Q / (D_Q + D_B)$			
БСК	0,443	0,484	0,495	0,469
ТСК	0,438	0,479	0,479	0,465
КСК	0,435	0,481	0,490	0,465
ЛСК	0,440	0,472	0,463	0,469
ДБСК	0,441	0,456	0,480	0,468

Такий результат, ймовірно, є проявом направляючої ролі наночастинок в процесі полімеризації аніліну [244, 245], що сприяє формуванню більш регулярної структури з меншою кількістю дефектів. З практичної точки зору, це дозволяє отримувати більш сильні сенсорні відгуки до аналітів основної природи (див. 5.2). Таким чином, ІЧ спектри чистого ПАНІ та його наноккомпозитів підтвердили наявність типових для допованого поліаніліну смуг. Разом з тим, природа доптанту слабо впливає на CO полімеру при використанні наночастинок SnO<sub>2</sub>, що може бути пов'язано з різним ступенем фізико-хімічної взаємодії між NH групами ПАНІ і кисню на поверхні TiO<sub>2</sub> і SnO<sub>2</sub>.

**4.4. Вимірювання електропровідності чистого ПАНІ та його наноккомпозитів**

Вплив вмісту фази ПАНІ-ДБСК на електропровідність синтезованих наноккомпозитів на основі TiO<sub>2</sub> (анатаз) показано на рис. 4.13. Вміст полімерної

фази у нанокompозитах (об'ємна частка полімеру) був розрахований на основі даних щодо виходу полімеризації, припускаючи повне допування ПАНІ і приймаючи густини 3,83 та 1,14 г/см<sup>3</sup> для TiO<sub>2</sub> і ПАНІ-ДБСК відповідно [258, 259]. Нами встановлено, що дана залежність має нелінійний характер.



**Рис. 4.13.** Залежність електропровідності синтезованих матеріалів від вмісту полімерної фази

Оскільки нанокompозити мають структуру ядро-оболонка, а вимірювання електропровідності проводилися для пресованих таблеток, то, у першому наближенні вони можуть розглядатися як аналог перколяційно-подібної системи, у якій провідна фаза полімеру розподілена у непровідній неорганічній матриці. На основі цих припущень, із застосуванням статистичної теорії перколяції та закону масштабування форми [260, 261], була отримана наступна залежність електропровідності ПАНІ від вмісту полімерної фази:

$$\sigma = \sigma_0 (f - f_c)^t = 0,57(f - 0,19)^{1,9} \quad (4.1)$$

де  $\sigma$  – електропровідність нанокompозита;  $\sigma_0$  – розрахункова електропровідність фази ПАНІ-ДБСК у нанокompозиті;  $f$  – об'ємна частка ПАНІ-ДБСК у нанокompозиті;  $f_c$  – перколяційний поріг;  $t$  – критична експонента.

З рівняння 4.1, розрахунковий поріг перколяції відповідає об'ємній частці 0,19 у нанокompозиті. Отримані результати добре узгоджуються із описаними раніше системами [113, 262-264], а також із теоретично передбаченим значенням  $f \cong 0,16$  [265] для моделі упаковки типу «стохастична сітка зі сфер». Крім того, слід зазначити, що розрахована електропровідність фази полімеру у нанокompозиті  $\sigma_0^{\text{теор}} = 0,57$  См/см, вища за виміряну  $\sigma_0^{\text{практ}} = 0,386$  См/см (табл. 4.4). Це свідчить про вищу якість полімеру, отриманого у присутності наночасток, що узгоджується із результатами вимірювання молекулярної маси (див. 4.2).

У той же час, вимірювання електропровідності чистого поліаніліну і його нанокompозитів з різними наночастками, отриманими при фіксованому полімеризаційному співвідношенні  $\text{An}:\text{TiO}_2 = 10:90$  мас.% демонструють низьку кореляцію із типом використаного допantu (табл. 4.4). Разом з тим, матеріали доповані ЛСК та ДБСК загалом мають кращу електропровідність у порівнянні із синтезованими в присутності кислот-допantів БСК, ТСК та КСК. Це, вірогідно, пояснюється комплексним впливом кількох факторів, зокрема, кращими пластифікуючими властивостями великих допantів, що сприяють кращому розподіленню полімерної фази у пресованій таблетці, вищою

Таблиця 4.4

**Вплив допantu та типу наночасток на електропровідність синтезованих матеріалів**

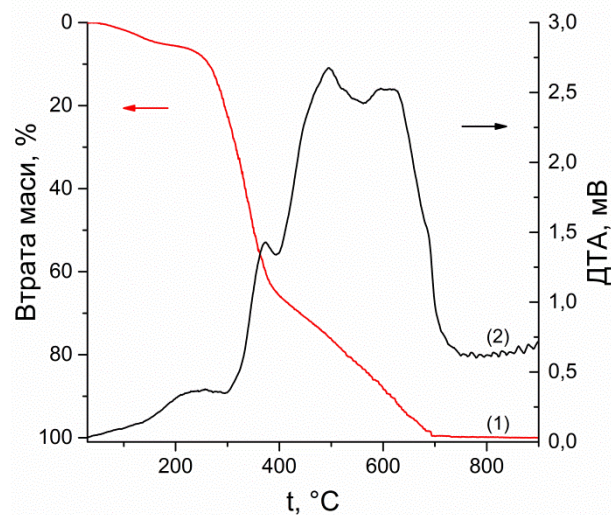
Матеріал Допант	Чистий ПАНІ	анатаз TiO <sub>2</sub> /ПАНІ	рутил TiO <sub>2</sub> /ПАНІ	SnO <sub>2</sub> /ПАНІ
	Електропровідність [ $\sigma \times 10^3$ ], См/см			
БСК	2,89	0,008	3,92	0,85
ТСК	58,4	0,033	4,36	1,26
КСК	24,5	0,039	2,30	0,11
ЛСК	55,0	0,552	17,1	4,48
ДБСК	386,0	24,3	30,77	76,9

молекулярною масою полімерної фази композита, що обумовлює вищий ступінь спряження у полімерних ланцюгах, та, вірогідно, різним вмістом полімеру у нанокompозитах за рахунок різних виходів продукту (див. 4.1). Значний вплив використаних наночастинок, імовірно, пов'язаний з їхнім розміром, що обумовлює різну товщину полімерної оболонки, а отже і рівень загальної електропровідності.

Таким чином, полімер отриманий в присутності дисперсних наночастинок має вищу якість порівняно із синтезованим за їх відсутності, що підтверджується і результатами вимірювання ММ ПАНІ. Встановлено, що при використанні великих допантів електропровідність вища, ніж в разі малих.

#### 4.5. Дослідження термостійкості ПАНІ та його нанокompозитів

**4.5.1. Термостійкість чистого ПАНІ.** Результати вимірювання термоокиснювальної стійкості чистого ПАНІ-ДБСК представлені на рис. 4.14.

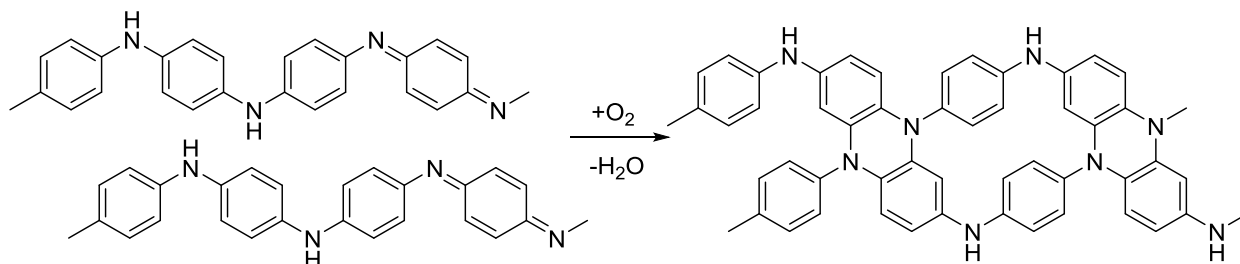


**Рис. 4.14.** (1) ТГ та (2) ДТА криві процесу термічного розкладу солі ПАНІ-ДБСК

Наведена термограма має триступеневий характер втрати маси. Перші невеликі втрати маси (~5%) відбуваються при температурі нижче 150 °С, що, як правило, пов'язано із втратою води і малих молекул, наприклад, розчинників

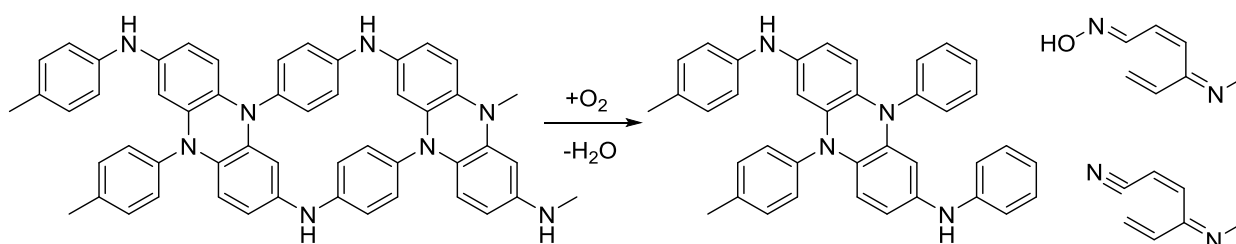
або домішок [200]. Обидва піки на кривій ДТА в інтервалі 150 – 394 °С відповідають випаровуванню ДБСК. Перший невеликий пік відноситься до випаровування надлишку незв'язаного допantu (порівняно зі стехіометричним співвідношенням ПАНІ: ДБСК = 1:0,5) [266] і маскує початок розкладання солі ПАНІ-ДБСК. Масові втрати обумовлені цими двома процесами відповідальні за ~60% загальних масових втрат.

Деградація безпосередньо ПАНІ починається після випаровування основної частини допantu, при температурі ~400 °С і супроводжується зміною нахилу кривої ТГ. Сильний екзотермічний пік при 400 – 560 °С, ймовірно, відповідає зшиванню ланцюгів ПАНІ (рис. 4.15) [267]. Зшивання по аміногрупам не потребує зовнішнього окисника і відбувається за рахунок переходу хіноїдної структури у бензеноїдну. Аналогічний результат може бути отриманий і з аміногрупами, проте вимагає наявності зовнішнього окисника [267].



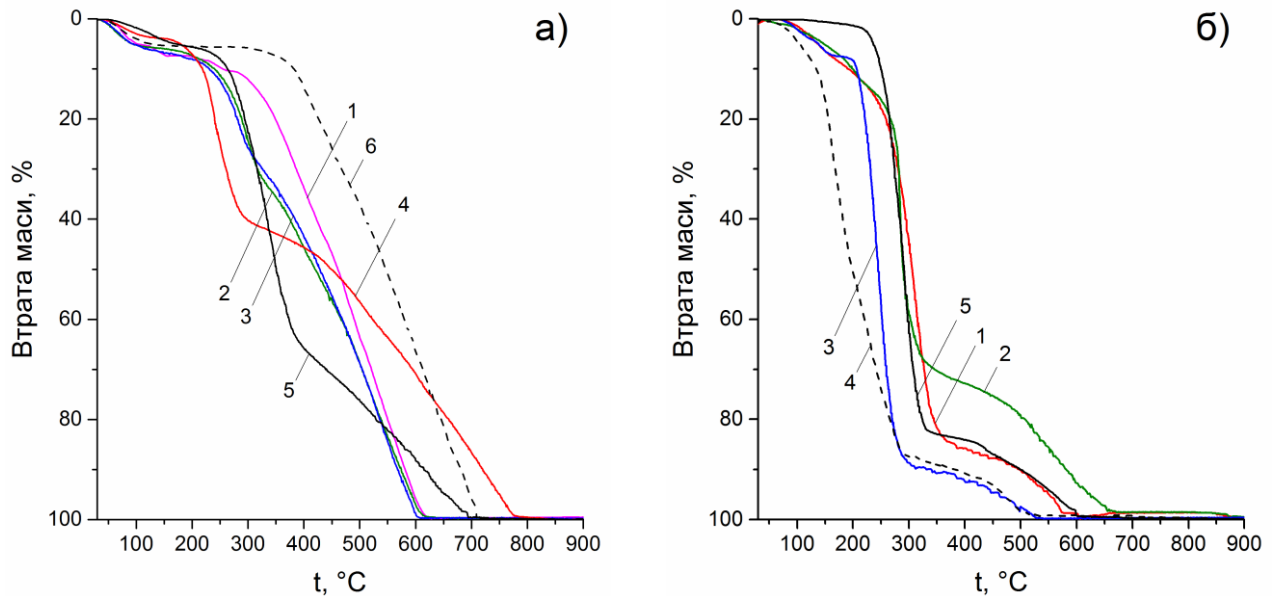
**Рис. 4.15.** Схема можливого зшивання ланцюгів ПАНІ

Подальше нагрівання до 560 – 700 °С призводить до розкладання ПАНІ з утворенням продуктів окиснення фрагментів полімерного ланцюга (рис. 4.16) [268].



**Рис. 4.16.** Можливі продукти розкладу полімерного ланцюга ПАНІ

При температурах вище 700 °С практично відсутні масові втрати, в той час як на кривій ДТА можна спостерігати пілкоподібний характер сигналу. Така поведінка характерна для процесів горіння і відповідає глибшому розкладанню ПАНІ [268], вірогідно, з утворенням типових продуктів згоряння ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ). Результати термоокиснювальної стабільності чистого ПАНІ, в залежності від використаної кислоти-допantu представлені на рис. 4.19.

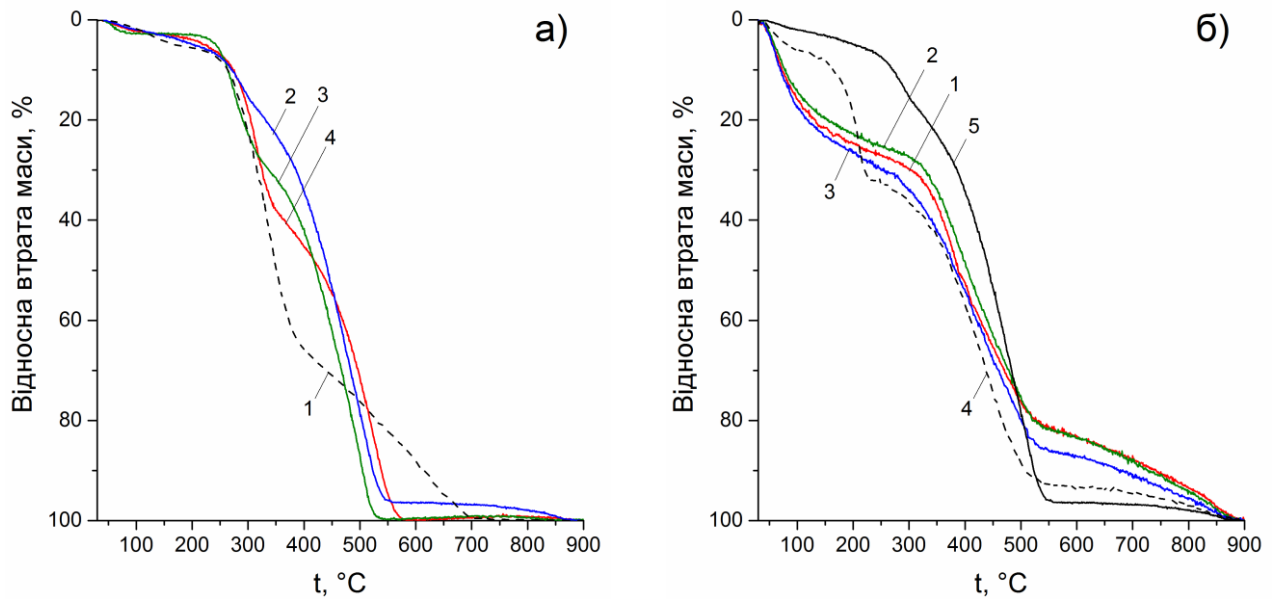


**Рис. 4.17.** ТГ криві (а) ПАНІ допованого сульфоновими кислотами: (1) БСК, (2) ТСК, (3) КСК, (4) ЛСК, (5) ДБСК; (6) дедопованого ПАНІ; (б) кислот-допантів: (1) БСК, (2) ТСК, (3) КСК, (4) ЛСК, (5) ДБСК.

Характер кривих ТГ демонструє близькість характеристик двох груп ПАНІ, а саме допованих малими (БСК, ТСК, КСК) і т.з. великими допантами (ЛСК, ДБСК). Ця тенденція також простежується як на стадії синтезу, так і у характері сенсорних відгуків синтезованих матеріалів (див. 3.3 та 5.1).

Таким чином, ПАНІ допований малими допантами демонструє нижчу термічну стабільність в порівнянні з великими допантами, що, ймовірно, пов'язано із отриманням полімеру із меншою молекулярною масою у випадку використання таких кислот як БСК, ТСК та КСК (див. 4.2).

**4.5.2. Термостійкість нанокompозитів ПАНІ.** Результати вимірювання термічної стійкості нанокompозитів ПАНІ у середовищі повітря представлені на рис. 4.18.



**Рис. 4.18.** Термостійкість синтезованих матеріалів в залежності від **(а)** типу наночасток: (1) чистий ПАНІ-ДБСК, нанокompозити з (2) TiO<sub>2</sub> анатаз (10 нм, 18,9 мас.% ПАНІ-ДБСК), (3) TiO<sub>2</sub> рутил (20 нм, 12,3 мас.% ПАНІ-ДБСК), (4) SnO<sub>2</sub> (50 нм, 15,7 мас.% ПАНІ-ДБСК); **(б)** вмісту у нанокompозиті з TiO<sub>2</sub> (анатаз), мас.‰: (1) 100, (2) 79, (3) 36,1, (4) 18,9, (5) 8,7.

Враховуючи різний вміст полімерної фази у нанокompозитах за рахунок різного виходу ПАНІ (див. 4.1) та наявність залишку наночастинок, що не згоряють, з метою полегшення порівняння термостабільності синтезованих матеріалів, на термограмах представлено відносну втрату маси зразків. Всі синтезовані нанокompозити демонструють високу стійкість у середовищі повітря до температур  $\sim 280$  °C, незалежно від природи оксиду та використаного допанту. Зокрема, їх термограми (рис. 4.18) свідчать про незначні втрати вологи (20 – 120 °C), та незв'язаного допанту.

В діапазоні 280 – 450 °C всі нанокompозити демонструють помірні втрати маси, що можуть бути віднесені до термодисоціації солі ПАНІ, яка супроводжується випаровуванням та деструкцією допанту (на прикладі ДБСК).



Однак, ці втрати суттєво залежать від природи оксиду і зростають в ряду  $\text{SnO}_2 > \text{TiO}_2$  (рутил)  $> \text{TiO}_2$  (анатаз) (рис. 4.18а). Більша стабільність полімерної фази у останньому випадку, вірогідно, пов'язана з більш високим ступенем окиснення ПАНІ та виникненням специфічних взаємодій між допантом та гідроксильними групами на поверхні оксидів, що у випадку наночасток анатазу проявляється сильніше ніж для наночасток рутилу та оксиду олова.

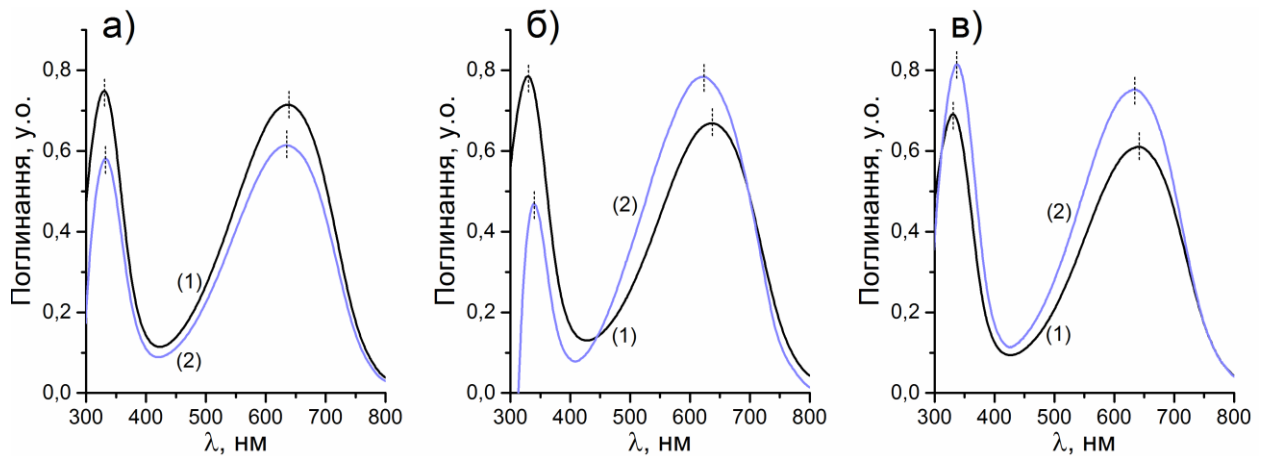
При температурах  $t > 450$  °С, після практично повної втрати зразками допantu, термостабільність матеріалів в основному залежить від початкового вмісту фази ПАНІ, і значно меншою мірою від природи використаного оксиду та кислоти-допantu. Зокрема, якщо вміст фази допованого полімеру (в даному випадку ПАНІ-ДБСК) перевищує 79,2 мас.%, то поведінка нанокomпозитних матеріалів ближча до чистого ПАНІ-ДБСК (рис. 4.18б, криві 1 та 2). За нижчих значень вмісту полімерної фази (<79,2 мас.%) ТГ криві синтезованих нанокomпозитів практично співпадають.

#### **4.6. Вплив УФ опромінення на стабільність чистого ПАНІ та його нанокomпозитів**

Поліанілін є перспективним матеріалом через високі коефіцієнти поглинання у видимій частині спектру, високу рухливість носіїв заряду і хорошу стабільність [78]. У зв'язку з цим, здатність поліаніліну до транспортування електронів/дірок при збудженні видимим світлом [269], може бути ефективно використана для створення гібридних матеріалів з неорганічними напівпровідниками, в яких поліанілін виступає в ролі стабільного фото-сенсibilізатора [270]. Проте, власна фотоактивність наночастинок оксидів металів, що були використані при синтезі у даній роботі [187, 189, 190, 271-274], порушує питання щодо можливої фотодеградації полімерної фази у нанокomпозиті при опроміненні світлом видимої і ближньої ультрафіолетової області спектру. Тому, з огляду на добре відому залежність властивостей ПАНІ від його окислювально-відновного стану [78, 203, 275],

дослідження впливу УФ опромінення на властивості синтезованих матеріалів, в тому числі сенсорні, представляє значний інтерес.

Для оцінки впливу УФ опромінення на полімерні ланцюги ПАНІ, зразки чистого поліаніліну і його гібридних матеріалів з наночастинками  $\text{TiO}_2$  (рутил і анатаз) і  $\text{SnO}_2$  були розділені на дві групи. Група (1) не опромінювалася, в той час як зразки групи (2) були дисперговані і вилиті у вигляді тонких плівок з хлорбензолу та безперервно опромінювалися на протязі 14 днів світлом з максимумом при довжині хвилі 367 нм. Після експерименту всі зразки були дедоповані, а їх спектри досліджені методом УФ спектроскопії. Спектральні зміни між групою (1) і (2) наведені на рис. 4.19.



**Рис. 4.19.** Електронні спектри розчинів дедопованого ПАНІ після диспергування в NMP нанокмполита з наночастками **(а)**  $\text{TiO}_2$  анатаз, **(б)**  $\text{TiO}_2$  рутил, **(в)**  $\text{SnO}_2$  до (1) та після (2) УФ опромінення

Типовий електронний спектр поглинання поліаніліну у дедопованому стані має дві смуги при 330 і 638 нм. Перша (смуга В) відповідає  $\pi-\pi^*$  переходам у бензеноїдних блоках, в той час як друга (смуга Q) екситонного поглинання відноситься до  $\pi-\pi^*$  переходів з вищої зайнятої молекулярної орбіталі (ВЗМО) бензеноїдних структур на нижчу незайняту молекулярну орбіталь (ННМО) хіноїдних структур ПАНІ [106, 276]. Виходячи з відомого факту, що положення екситонного піку та співвідношення висот обох смуг (Q/V) характеризують ступінь окиснення (СО) ПАНІ, було оцінено зміни, що

відбуваються під дією УФ опромінення ( $\lambda=367$  нм) у нанокompatитних матеріалах та вплив типу напівпровідникового оксиду (табл. 4.5).

Таблиця 4.5

**Вплив УФ опромінення на положення піків та ступінь окиснення ПАНІ в залежності від типу використаних наночастинок на прикладі допantu ДБСК**

Композит Умови дослідження	анатаз TiO <sub>2</sub> /ПАНІ ( $\Delta E= 3,2$ eV)			рутил TiO <sub>2</sub> /ПАНІ ( $\Delta E= 3,0$ eV)			SnO <sub>2</sub> /ПАНІ ( $\Delta E= 3,8$ eV)		
	$\lambda_{\max B}$	$\lambda_{\max Q}$	CO	$\lambda_{\max B}$	$\lambda_{\max Q}$	CO	$\lambda_{\max B}$	$\lambda_{\max Q}$	CO
Початковий стан	330	638	0,49	330	636	0,46	332	639	0,47
Після опромінення	333	634	0,52	340	623	0,63	338	634	0,48

\*CO розраховано за формулою 2.1 на основі висот піків при довжинах хвиль  $\lambda_{\max B}$  та  $\lambda_{\max Q}$ .

Слід зазначити, що хоча дія опромінення була досліджена на прикладі цільових допованих форм нанокompatитів, якісні зміни в останніх були оцінені за їх дедопованими формами, оскільки дедопований ПАНІ краще розчиняється в розчиннику NMP, зручному для спектрофотометричних досліджень. Положення піків та CO фази ПАНІ (табл. 4.5) до опромінення свідчать про його досить близький стан у всіх випадках. Після УФ опромінення спостерігаються різні за величиною батохромні зсуви смуги B та гіпсохромні зсуви Q і зміна CO ПАНІ. Так, на відміну від нанокompatитів із анатазом та SnO<sub>2</sub>, у яких зміни невеликі, нанокompatит із наночастками TiO<sub>2</sub> (рутил) демонструє помітний зсув обох смуг на 10 – 13 нм та ріст CO на ~17%, що свідчить про суттєві зміни у електронному стані полімерної фази. З огляду на спектр використаної для опромінення лампи (рис. 2.5) та ширину забороненої зони використаних оксидів, зрозуміло, що збудження електронів валентної зони та їх перенесення до зони провідності з подальшим відновленням до супероксид аніону \*O<sub>2</sub><sup>-</sup>, що окиснює ПАНІ, є вірогідним тільки у випадку TiO<sub>2</sub>. Водночас, значно більша ширина забороненої зони SnO<sub>2</sub> (3,8 проти 3,2 eV) та порівняно нижча

інтенсивність випромінювання лампи в даній області спектру, обумовлюють мінімальні зміни полімерної фази. Разом з тим, незрозумілою залишається різниця в активності рутильного і анатазного нанокompatитів, оскільки в обох випадках енергія випромінювання використаного джерела світла повністю перекриває ширину забороненої зони  $\text{TiO}_2$ . Можливим поясненням вищої стабільності нанокompatитів на основі анатазу є виникнення специфічних взаємодій на межі полімер-наночастинка. Отримані результати добре узгоджуються з експериментальними даними щодо чутливості чистого ПАНІ і його нанокompatитів до аміаку (див. 5.2).

\*       \*

\*

Таким чином, встановлено, що молекулярні характеристики ПАНІ та його фази у нанокompatитах, структура та морфологія, електричні характеристики, термо- та фото стабільність суттєво залежать від природи та вмісту диспергованих наночастинки оксидів металів у гібридних матеріалах та типу використаної при синтезі кислоти-допанту. В свою чергу, це може впливати і на сенсорні властивості нанокompatитів ПАНІ.

## РОЗДІЛ 5

### СЕНСОРНІ ВЛАСТИВОСТІ СИНТЕЗОВАНИХ МАТЕРІАЛІВ

Поліанілін і його похідні широко використовуються в якості активних шарів газових сенсорів з початку 1980-х років [68] завдяки високій чутливості, простоті синтезу і здатності виявляти гази навіть при кімнатній температурі [76]. Разом з тим, чистий полімер має ряд недоліків, що перешкоджають його широкому впровадженню, зокрема погану оброблюваність і низьку питому поверхню, що ускладнює проникнення аналітів вглиб сенсорного шару і позначається на силі відгуків та швидкості регенерації чутливого шару. Застосування сульфокислот в якості допантів покращує оброблюваність та розчинність полімеру. Очевидно, що при застосуванні підходу із наданням розчинності шляхом допування [121, 277] значний вплив на технологічні аспекти формування чутливого шару має вміст полімеру у матеріалі. Звичайні методи нанесення чутливих шарів включають виливання (крапельне нанесення) і нанесення покриття методом центрифугування («spin coating»), що передбачають додаткову окрему стадію диспергування ПАНІ у відповідному розчиннику. Останнє є важливим аспектом, що може значно впливати на чутливість сенсорів за рахунок зміни цільової морфології шляхом часткового розчинення полімерної фази [278].

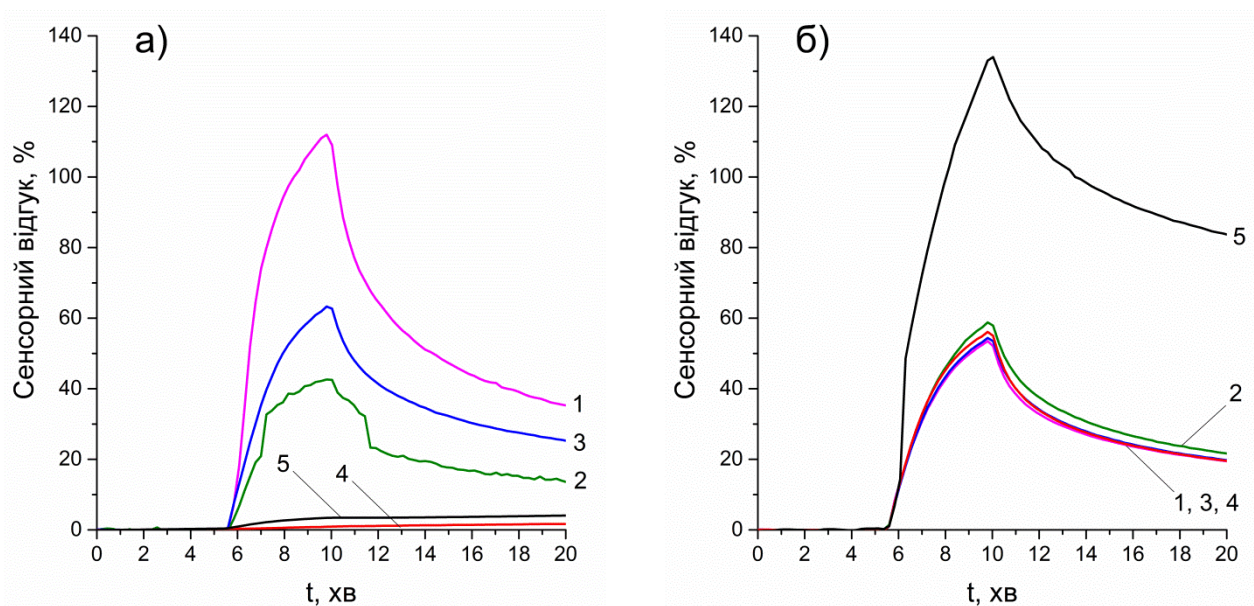
#### 5.1. Сенсорні властивості чистого ПАНІ

**5.1.1. Вплив розчинника на сенсорні властивості чистого ПАНІ.** Авторами [119] було продемонстровано позитивний вплив розчинення ПАНІ у м-крезолі на електричні, оптичні та структурні властивості поліаніліну, що було пояснено змінами внутрішньої упаковки полімерних ланцюгів із компактної до розгорнутої структури завдяки т.з. ефекту вторинного допування. Згідно до цієї концепції, використовувані розчинники є «інертними» речовинами, вплив яких обмежується лише конформаційними

змiнами у ПАНІ. Разом з тим, у більш пiзніх роботах було доведено утворення сильних водневих зв'язкiв полiмеру з розчинником (м-крезол), що призводить до виникнення конкуренцiї мiж розчинником i первинним допантом [279, 280]. В якостi хорошої альтернативи м-крезолу автори [249] запропонували використовувати дихлороцтову кислоту, розчинення в якiй дозволяє досягти високого рiвня кристалiчностi та провiдностi отримуваних шарiв ПАНІ. Крім того, автори [76] використовували ДХОК в якостi середовища для змiшування чистого ПАНІ-КСК та полiуретану, що дозволило досягти низької товщини сформованих сенсорних шарiв для виявлення аміаку. Проте, такий пiдхiд передбачає повне розчинення полiмеру iз частковим протонуванням дихлороцтовою кислотою додатково до первинного допantu [249]. З цiєї причини питання щодо впливу такого розчинення ПАНІ на сенсорнi та iншi властивостi досi залишається вiдкритим.

Механiзм змiн, що вiдбуваються у чутливому шарi полiмеру досить добре вiдомий [79] i в разi використання аміаку, для простоти розумiння, може бути зведений до наступної схеми [281]:  $\text{ПАНІ-H}^+ + \text{NH}_3 \leftrightarrow \text{ПАНІ} + \text{NH}_4^+$ .

Зокрема, аміак (або iншi основнi речовини, напр. аміни) адсорбуючись на поверхнi полiмеру вiдтягує частину електронної густини, що веде до часткового депротонування попередньо протонуваних iмiногруп солі емеральдину та змiн у електронних властивостях (електропровiднiсть, оптична густина тощо). Таким чином, у сенсорних кластерах ПАНІ утворюються лабiльнi комплекси «аміак – ПАНІ – протон – заряд компенсуючий аніон допantu». При взаємодiї газової фази i допованого ПАНІ, в залежностi вiд концентрацiї аналіту, опiр шару чутливого матерiалу пропорцiйно збiльшується. При продувцi чутливого шару чистим повітрям утворенi комплекси розпадаються, молекули аналіту десорбуються i вiдбувається вiдновлення початкового ступеня допування та опору чутливого шару ПАНІ. Слiд зазначити, що вибiр диспергуючого розчинника i використаної кислоти-допantu грає важливу роль в процесах регенерацiї (рис. 5.1).

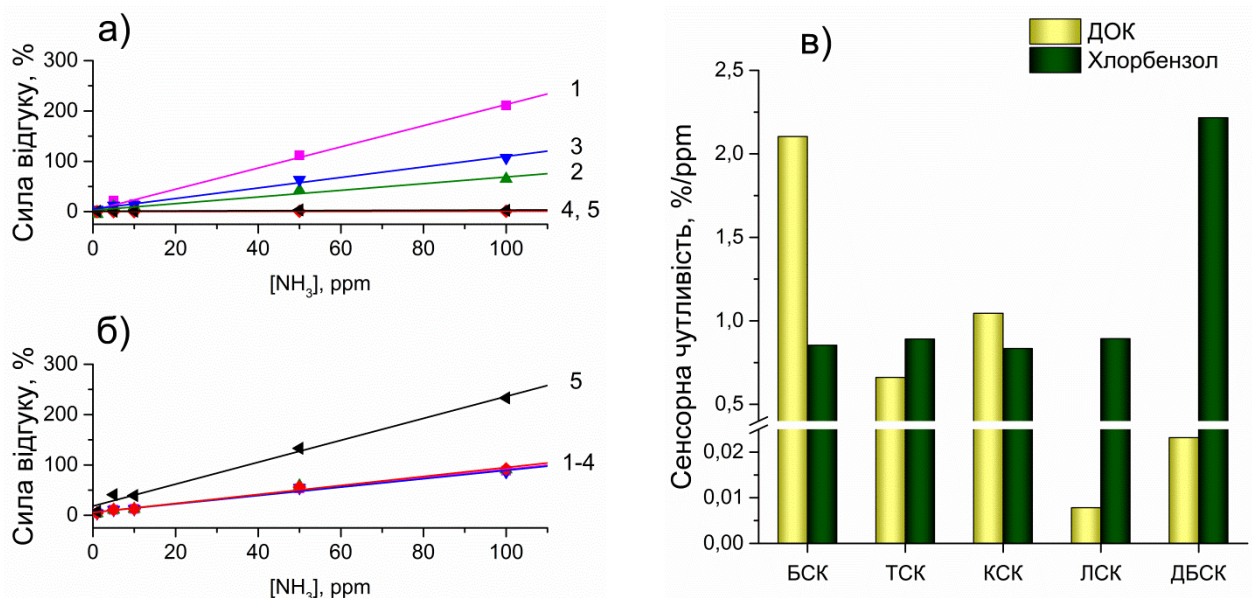


**Рис. 5.1.** Кінетичні криві відгуків ПАНІ в залежності від використано допанту: (1) БСК, (2) ТСК, (3) КСК, (4) ЛСК, (4) ДБСК, нанесених з **(а)** ДХОК та **(б)** ХБ до 50 ppm аміаку.

З рис. 5.1 видно, що сила відгуку на аміак чистих ПАНІ, допованих тими ж кислотами-допантами сильно залежить від використовуюваного диспергуючого розчинника. Зокрема, використання ДХОК позитивно впливає на відгуки чистого ПАНІ, допованого малими допантами, в той час як у випадку великих допантів спостерігається безперервне зростання сигналу без зниження його рівня навіть після продувки чистим повітрям (рис. 5.1а). Така поведінка, ймовірно, пояснюється переходом полімерних ланцюгів від компактної до розгорнутої форми, що сприяє полегшенню транспортування заряду, а також змінами ступеня кристалічності допованого ПАНІ в процесі розчинення та виливання плівок з ДХОК. В той же час ПАНІ отриманий у присутності поверхнево-активних допантів (ЛСК та ДБСК) має оптимізовану структуру, що утворюється безпосередньо на стадії полімеризації: великі аніони збільшують міжланцюгову відстань між сусідніми ланцюгами ПАНІ, що дозволяє сформувати більш пористу структуру (див. 4.2.2) зі зменшеним числом міжланцюгових взаємодій і полегшує проникнення аналіту вглиб чутливого шару [282]. Розчинення в ДХОК призводить до збільшення

щільності упаковки, росту ступеня кристалічності і жорсткості полімерних ланцюгів [283]. Новоутворена щільна структура перешкоджає проникненню молекул аналіту вглиб сенсорного шару та уповільнює процеси регенерації. Використання більш м'якого розчинника-диспергента, такого як хлорбензол, не викликає змін у структурі полімеру і, отже, дозволяє оцінити реальний рівень сенсорного відгуку, що підтверджується даними СЕМ та ТЕМ (див. 4.3).

Результати вимірювання сили сенсорних відгуків ПАНІ до аміаку у діапазоні концентрацій 1 – 100 ppm (рис. 5.2) дають змогу оцінити сенсорну чутливість ПАНІ, що визначається як нахил лінійної ділянки апроксимуючої кривої, проведеної через максимуми сигналів у координатах концентрація аналіту – відгук сенсора.



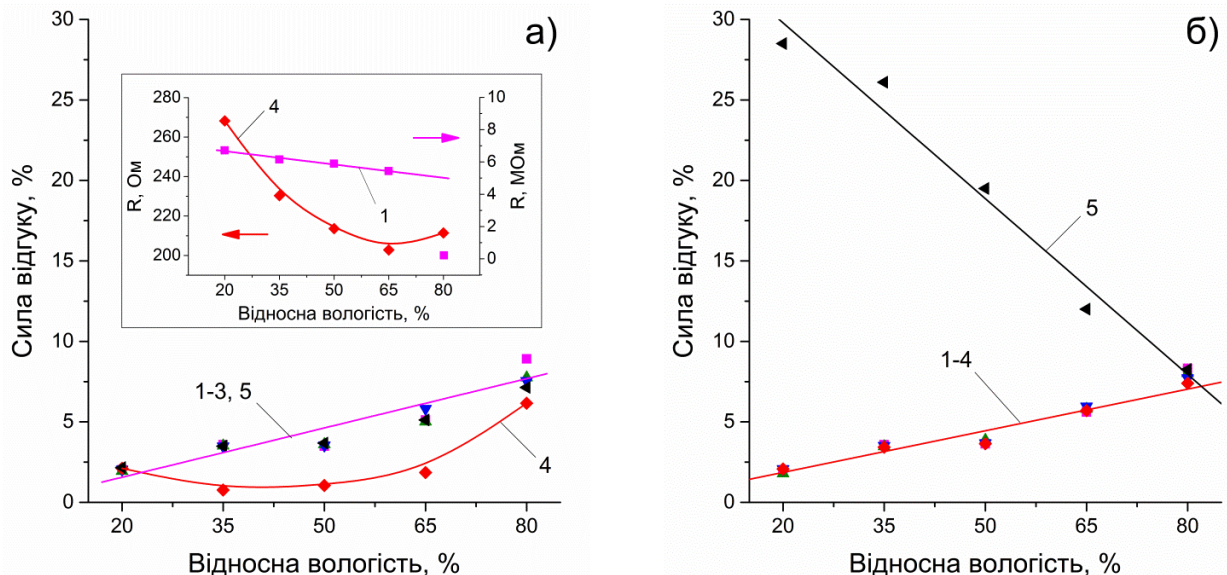
**Рис. 5.2.** Вплив допанту: (1) БСК, (2) ТСК, (3) КСК, (4) ЛСК, (4) ДБСК на сенсорні відгуки матеріалів до аміаку (1 – 100 ppm) нанесених з (а) ДХОК, (б) хлорбензолу; (в) порівняння сенсорної чутливості матеріалів ПАНІ

З рис. 5.2 найкращі сенсорні властивості серед зразків вилитих з ДХОК проявив ПАНІ-БСК, а серед вилитих з хлорбензолу – ПАНІ допований ДБСК. Враховуючи, що дані допанти є характерними представниками двох груп, а саме «малі» допанти без поверхневої активності та «великі» допанти, в подальшому при порівнянні сенсорних властивостей ПАНІ їм буде приділено більше уваги.



### 5.1.2. Вплив вологості на сенсорні властивості ПАНІ.

Відомі переваги полімерів, такі як легкість, гнучкість, низька вартість і простота отримання [284] роблять ПАНІ ідеальним кандидатом для виготовлення сенсорів. Зокрема, він може бути ефективно використаний в якості чутливого матеріалу датчиків вологості [285-287]. Разом з тим, застосування поліаніліну для виявлення аміаку і амінів робить вологочутливість небажаною, оскільки накладання відгуків від аналіту і вологи спотворюватимуть реальні параметри сигналу. Тому важливо мати змогу розділяти ці сигнали, що зазвичай реалізується шляхом вимірювання сили відгуку сенсора до сталої концентрації аналіту за різних рівнів вологості оточуючого середовища. Так, на рис. 5.3 представлені сенсорні відгуки синтезованих матеріалів в залежності від рівня відносної вологості. Відгуки чутливих шарів ПАНІ, вилитих із ДХОК в цілому демонструють лінійне зростання величини сигналу з підвищенням вологості. Такий характер залежності зазвичай відносять до змін у фізико-хімічному стані і конформаційних змін, що впливають на процес переносу заряду вздовж полімерних ланцюгів [287-290].



**Рис. 5.3.** Порівняння сили відгуків ПАНІ допованих: (1) БСК, (2) ТСК, (3) КСК, (4) ЛСК, (4) ДБСК та нанесених з (а) ДХОК та (б) хлорбензолу до 10 ppm аміаку за різної величини відносної вологості. Вставка – залежність електричного опору чутливого шару від рівня відносної вологості.

Разом з тим, характер залежності сили відгуку чутливого шару ПАНІ-ЛСК нанесеного з ДХОК демонструє відмінності від загальної тенденції при зміні рівня вологості. Зокрема спостерігається бімодальна зміна сили відгуку (рис. 5.3а), а також нелінійна залежність опору від вологості (рис. 5.3а вставка). Спочатку електричний опір плівки зменшується з ростом рівня відносної вологості, що відповідає збільшенню ефективності перенесення заряду. Проте, при вологості вище 65% спостерігається точка перегину на залежності опір-вологість, після чого спостерігається збільшення електричного опору плівки. В якості основної причини збільшення провідності шарів ПАНІ в присутності парів води автори [291] припускають її дисоціацію на поверхні ПАНІ. Оскільки ПАНІ у формі емеральдинової солі має велику кількість місць, що можуть виступати як донорами так і акцепторами водню та численні заряджені групи ( $-\text{NH}-$ ,  $-\text{N}-$ ,  $-\text{NH}^+-$ ,  $-\text{NH}_2^+-$  тощо), рівновага зміщується до утворення протонів [287]. Таким чином, адсорбована волога може виступати джерелом протонів, збільшуючи рівень допування полімеру та/або створювати альтернативні шляхи переносу заряду через мережу поглинених молекул води, підвищуючи загальний рівень провідності.

Автори [287] додатково пропонують враховувати супутній процес набухання полімеру внаслідок поглинання молекул води, що веде до зменшення провідності. Тобто, весь процес може бути охарактеризований коефіцієнтом розподілу ( $K$ ), який представляє собою відношення між концентраціями парів води адсорбованих полімером ( $C_S$ ) і в газовій фазі ( $C_G$ ):

$$K = \frac{C_S}{C_G}$$

Коефіцієнт  $K$  є константою при заданій температурі і залежить тільки від характеру упаковки ланцюгів ПАНІ. В процесі набухання зростає рівень неупорядкованості упаковки, що призводить до зменшення  $\pi$ -спряження і обмеження руху носіїв заряду [292, 293]. Додатково, відгуки датчиків

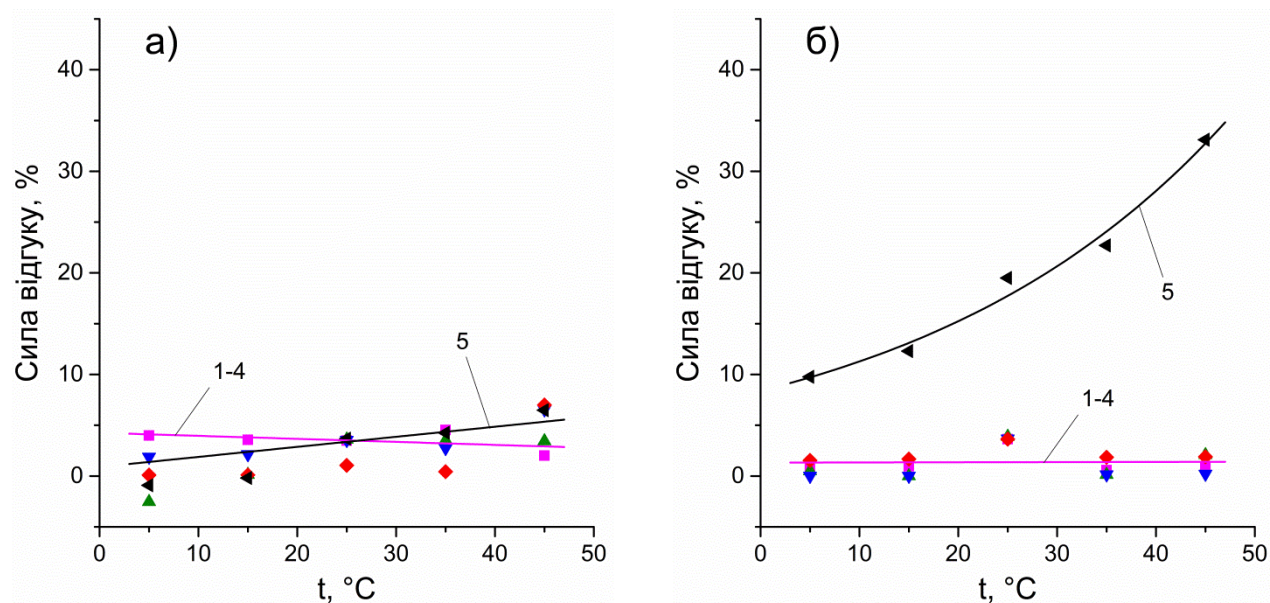
модулюються кислотно-основними взаємодіями між допантом та аміаком, що добре видно на прикладі зразка допованого ЛСК (рис. 5.3а). При низькому рівні вологості відгук датчика в основному визначається взаємодією аміаку з допантом, що веде до часткового депротонування і зниження опору. Проте, із ростом рівня вологості збільшується вклад процесу протонування парами води, що може частково компенсувати це зниження опору. Таким чином, спостерігається лише незначне збільшення відгуків сенсорів в діапазоні вологості від 35 до 65%. При більш високому рівні вологості, коли поверхня полімеру насичується молекулами води, часткового набухання полімеру веде до зниження опору і збільшення відгуку сенсорів. Іншими словами, вклад факторів взаємодії аміаку і води з шаром ПАНІ у величину відгуку сенсорів, змінюється в залежності від рівня відносної вологості.

У випадку сенсорних шарів нанесених з хлорбензолу (рис. 5.3б) структура полімеру залишається незмінною, завдяки чому зразок допований ДБСК має значно вищу пористість в порівнянні з іншими матеріалами та, відповідно, більш високе відношення поверхні до об'єму (див. 4.3). Таким чином, більш вираженим є ефект протонування при адсорбції води, а зниження опору викликане набуханням полімеру не має істотного впливу на загальні зміни електропровідності. У цьому випадку, провідність ПАНІ залежить тільки від ступеня покриття поверхні молекулами води і лінійно зростає зі збільшенням відносного рівня вологості. Автори [294] пояснюють ріст електропровідності збільшення концентрації дірок, що робить полімер більш вираженим напівпровідником р-типу. Автори [295] також припускають формування покращених зв'язків між окремими зернами ПАНІ.

У випадку матеріалів синтезованих в присутності малих допантів (БСК, ТСК, КСК) та нанесених з ДХОК, спостерігається лінійний ріст сили відгуку з ростом рівня відносної вологості. Початково нижча пористість цих матеріалів практично не змінюється під дією дихлороцтової кислоти, тому рівень сенсорного відгуку є близьким незалежно від використаного диспергуючого розчинника. Єдиним винятком є ПАНІ-ДБСК, де зміни структури помітні і

нахил лінійної залежності вологість-відгук змінюється на протилежний. Таким чином, електропровідність ПАНІ залежить від одночасної дії двох протилежних ефектів, а саме ефекту протонування молекулами води та часткового набухання полімеру. Ступінь їх впливу на результуюче значення опору визначається співвідношенням площі зразка до його об'єму. Зразки, що мають високу площу поверхні характеризуються лінійним збільшенням електропровідності з ростом рівня відносної вологості.

**5.1.3. Вплив температури на сенсорні властивості чистого ПАНІ.** Залежності сенсорний відгук-температура синтезованих матеріалів до аміаку представлені на рис. 5.4.

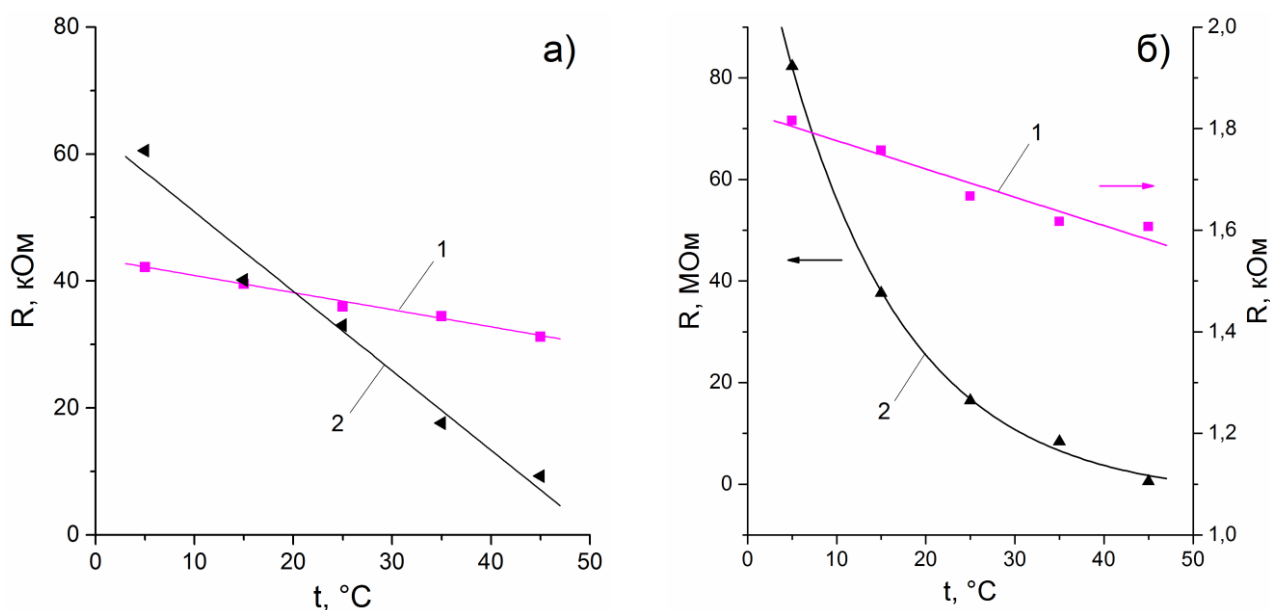


**Рис. 5.4.** Сила відгуку ПАНІ допованих: (1) БСК, (2) ТСК, (3) КСК, (4) ЛСК, (4) ДБСК та нанесених з (а) ДХОК та (б) хлорбензолу до 10 ppm аміаку за різної температури

Відгуки чутливих шарів ПАНІ нанесених з ДХОК в цілому демонструють лінійне зростання величини сигналу з підвищенням температури. Це добре узгоджується із даними щодо залежностей сили відгуку датчиків від відносної вологості середовища. Слід зазначити, що те ж саме значення відносної вологості за різних температур передбачає різні рівні абсолютної вологості, тобто вміст води в повітрі за вищої температури перевищує той, що при нижчій

температурі. Тому, незважаючи на те, що сила сенсорних відгуків була виміряна за однакових умов відносної вологості ( $RH=50\%$ ), зміщення рівноважного тиску пари при зміні температури веде до отримання результатів, аналогічних зміні вологості при фіксованій температурі.

ПАНІ-БСК демонструє поведінку протилежну до інших зразків вилитих із ДХОК: відгук сенсора зменшується з ростом температури, в той час як в інших випадках спостерігається незначне посилення сили відгуку. Це явище, вірогідно, пов'язане із зниженням початкового значення опору при збільшенні температури (рис. 5.5а). Разом з тим, на відміну від зразка допованого ДБСК, ріст електричного опору викликаний взаємодією датчиків з аміаком, практично повністю компенсується збільшення провідності внаслідок додаткового протонування ПАНІ водою.



**Рис. 5.5.** Зміна електричного опору чутливих шарів ПАНІ допованого (1) БСК, (2) ДБСК нанесених з (а) ДХОК та (б) хлорбензолу при дії 10 ppm аміаку за різної температури

Більшість зразків, отриманих з хлорбензолу не показують помітного збільшення сили відгуку з ростом температури. У той же час, зразок допований ДБСК демонструє значне посилення сили сенсорного відгуку ( $SR$ ) з підвищенням температури (рис. 5.4б). Характер цієї залежності найкраще

описується експоненційною залежністю виду:  $SR = 0,051 + 0,079e^{0,031t}$ .

Залежність електричного опору ( $R$ ) зразка ПАНІ-ДБСК від температури має обернено експоненційний характер (рис. 5.5б):  $R = \frac{122,61}{e^{0,073t}} - 2,81$ .

Іншими словами, спостерігається збільшення величини сили сенсорного відгуку з одночасним зменшенням опору. Така поведінка є протилежною до спостережуваної у випадку зразка ПАНІ-БСК нанесеного з ДХОК, де завдяки високій провідності та щільності сенсорного шару, взаємодія з аміаком практично не змінює опір зразка. У випадку ПАНІ-ДБСК, вихідне дуже високе значення опору сформованого сенсорного шару також не дозволяє побачити зміни, викликані взаємодією з аміаком. Таким чином, полегшення переносу заряду при взаємодії з парами води позитивно впливає на силу сенсорних відгуків.

Крім того, додатково на опір сенсорних шарів поліаніліну впливає його напівпровідниковий характер, що передбачає ріст електропровідності із підвищенням температури [296, 297]. Враховуючи комплексний характер взаємодії багатьох факторів, зокрема спільний вплив ефекту допущання водою, дедопущання аміаком та взаємодію вода-аміак, можна припустити, що при проходженні конкурентних процесів протонування/депротонування, можливе репротонування різних атомів азоту і, відповідно, перерозподіл протонованих ділянок ланцюга. Додатково, можливе зростання середньої довжини протонованої послідовності ланок за рахунок конверсії попередньо неспровідної фази.

Таким чином, найсильніші сенсорні відгуки були отримані при використанні зразка ПАНІ допованого ДБСК та вилитого із хлорбензолу. Даний зразок демонструє експоненційний ріст сили сенсорного відгуку з підвищенням температури.

## **5.2. Сенсорні властивості хімічно синтезованих нанокompозитів ПАНІ**

**5.2.1. Вплив вмісту полімеру на сенсорні властивості нанокompозитів.** Загальні недоліки, властиві чистим електропровідним полімерам, такі як порівняно низька механічна міцність, погана оброблювальність та низька питома площа поверхні перешкоджають їх широкому промислового впровадженню. Одним з ефективних шляхів подолання цих проблем є створення гібридних нанокompозитних матеріалів, зокрема, шляхом введення другого компонента (напр., наночастинок оксиду металу) в реакційний розчин на етапі полімеризації. При цьому відбувається ріст полімеру на поверхні наночастинок, що дозволяє отримувати композити структури «ядро-оболонка».

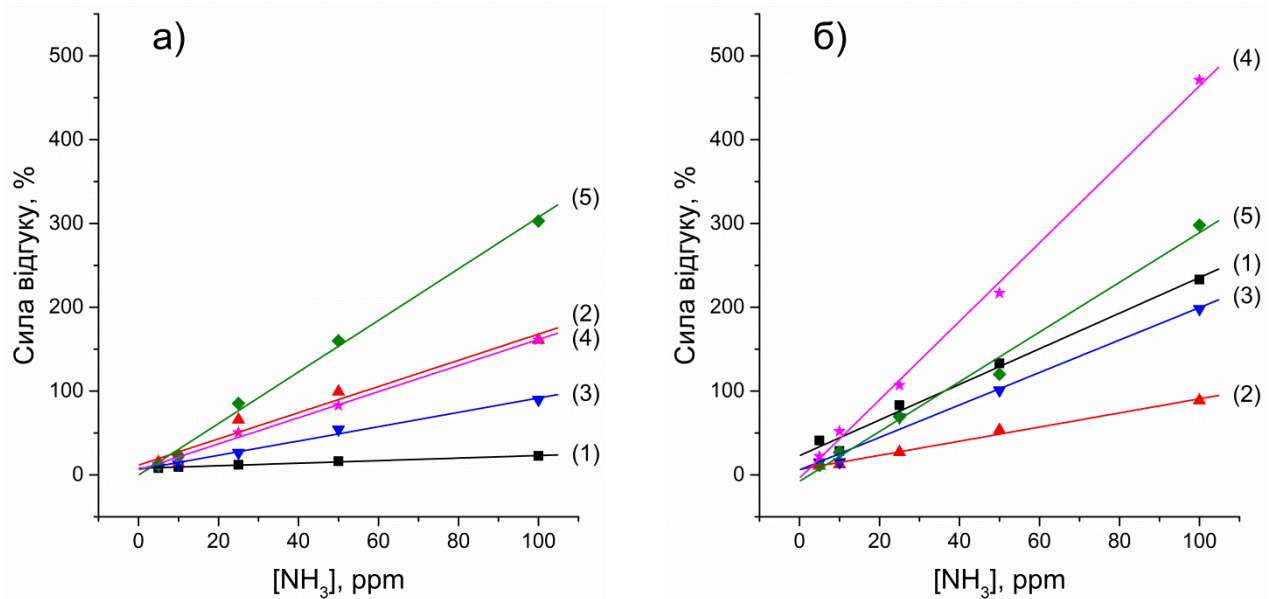
Природно, що більшість властивостей, в тому числі сенсорних, залежать від вмісту допованого ПАНІ в нанокompозиті, його морфології та взаємодії між складовими компонентами [76, 151, 163, 295]. Зокрема, у випадку коли переважає полімерна фаза, характеристики нанокompозитів ближчі до чистого полімеру. При низькому вмісті ПАНІ внесок специфічних хімічних і фізичних взаємодій між поліаніліном і другим компонентом стає сильнішим і веде до змін у структурі та морфології допованого ПАНІ [193].

У випадку нанокompозитів структури ядро-оболонка, низький вміст ПАНІ сприяє формуванню низької товщини полімерної оболонки, що посилює чутливість до аналітів завдяки формуванню нанокompозитів з високою питомою площею та полегшеним доступом до сенсорних кластерів ПАНІ [76, 169]. Разом з тим, враховуючи отримані результати щодо впливу диспергуючого розчинника на чистий ПАНІ, постає питання щодо можливих змін вихідної структури нанокompозитного матеріалу, та їх впливу на результуючі сенсорні властивості.

Однією з важливих характеристик сенсорних матеріалів є величина відгуку до аналіту, що в свою чергу дає можливість оцінити сенсорну



чутливість матеріалу. Остання визначається як нахил лінійної ділянки апроксимуючої кривої, проведеної через максимуми сигналу в координатах відгук сенсора – концентрація аналізованої речовини [298] (рис. 5.6).



**Рис. 5.6.** Сенсорні відгуки нанокompозитів TiO<sub>2</sub>/ПАНІ-ДБСК в залежності від вмісту допованого полімеру, мас. %: (1) 100; (2) 79,2; (3) 36,1; (4) 18,9; (5) 8,7, нанесених з (а) ДХОК (б) ХБ на силу відгуку до 5 – 100 ppm аміаку

З рис. 5.6 видно, що всі сенсорні шари нанокompозитів, незалежно від використаного розчинника демонструють лінійний ріст сили сенсорного відгуку від концентрації аміаку в діапазоні 5 – 100 ppm, що свідчить про можливість застосування даних матеріалів в якості чутливих сенсорних шарів, незалежно від умов їх отримання. Разом з тим, чутливі шари, нанесені з дисперсій хлорбензолу демонструють значно сильніші відгуки у порівнянні з нанесеними з дисперсій ДХОК. Така поведінка скоріше за все пов'язана з різною розчинюючою активністю ДХОК та хлорбензолу по відношенню до фази ПАНІ, що веде до перерозподілу полімеру на поверхні частинок та/або розчиненню/втратам фази ПАНІ (див. 4.1 і 4.3). В результаті цільова структура ядро-оболонка переходить в структуру з двома окремими фазами – органічною і неорганічною. Таким чином, було підтверджено негативний вплив ДХОК на сенсорні властивості нанокompозитів, що проявляється у розчиненні полімерної

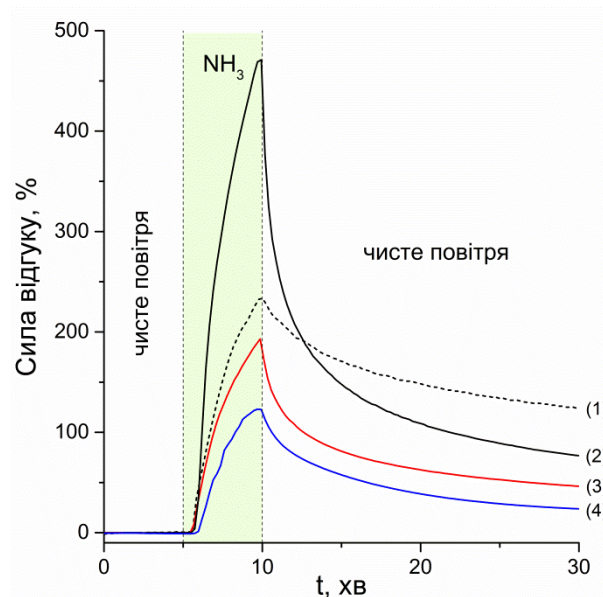


фази та руйнуванні цільової структури ядро-оболонка. Цей негативний ефект може бути усунений при заміні розчинника-диспергента на хлорбензол. Найкращі сенсорні результати були отримані з хімічно синтезованим нанокompозитом, що містить 18,9 мас.% ПАНІ-ДБСК та нанесеним з ХБ.

**5.2.2. Вплив наночастинок на сенсорні властивості нанокompозитів.** Підвищений інтерес до розробки нових органо-неорганічних гібридних матеріалів пояснюється їх прогресивними властивостями та широким спектром потенційних застосувань, зокрема, в електроніці, оптиці, газовій сенсоріці тощо. Дуже часто такі матеріали демонструють синергетичний ефект за рахунок комплементарних взаємодій між полімером і другим компонентом. Ефект є більш вираженим при введенні дисперсної фази нанометрового масштабу, наприклад, наночастинок оксидів металів. Очевидно, що властивості отриманого в результаті гібридного нанокompозитного матеріалу залежать як від вихідних характеристик полімеру, так і від природи використаних наночастинок. Тому, використовуючи один і той же полімер (ПАНІ), та змінюючи лише тип оксиду металу ( $\text{TiO}_2$  у формі рутилу і анатазу,  $\text{SnO}_2$ ) можна побачити зміни, викликані їх присутністю, що відкриває широкі перспективи в області розробки матеріалів з наперед заданими властивостями.

За результатами впливу вмісту допованого ПАНІ на сенсорні властивості до аміаку, встановлено, що найкращими властивостями володіє нанокompозит на основі анатазу, що містить 18,9 мас.% фази ПАНІ-ДБСК, синтезований при полімеризаційному співвідношенні  $\text{An}:\text{TiO}_2 = 10:90$  мас.%. У зв'язку з цим, всі подальші синтези із іншими типами наночастинок були проведені саме з цим співвідношенням. Порівняння параметрів типових сенсорних відгуків нанокompозитів з різними наночастинами до аміаку наведено на рис. 5.7.

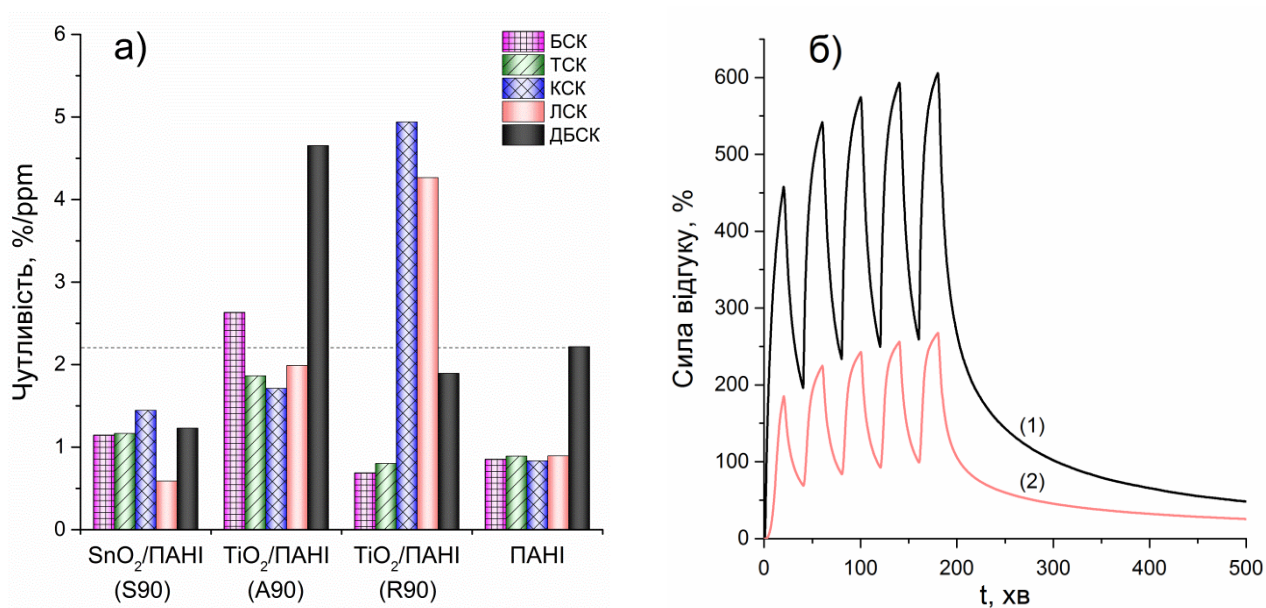
Найвищу швидкість відгуку і регенерації та максимум величини відгуку отримано при використанні нанокompозита на основі наночастинок анатазу. Чистий ПАНІ-ДБСК і нанокompозит з наночастинами рутилу мають близькі швидкості та значення відгуку (рис. 5.7, криві 1 та 3). Проте, процес регенерації



**Рис. 5.7.** Вплив типу наночастинок: (1) чистий ПАНІ-ДБСК, наноккомпозити з (2)  $\text{TiO}_2$  анатаз (10 нм, 18,9 мас.% ПАНІ-ДБСК), (3)  $\text{TiO}_2$  рутил (20 нм, 12,3 мас.% ПАНІ-ДБСК), (4)  $\text{SnO}_2$  (50 нм, 15,7 мас.% ПАНІ-ДБСК) на кінетику сенсорного відгуку матеріалів до 100 ppm аміаку.

у випадку цього наноккомпозита відбувається значно швидше порівняно з чистим ПАНІ-ДБСК, що можна віднести до більш розвинутої поверхні гібридного матеріалу. Найгірші результати були отримані при використанні гібридного наноккомпозита з наночастинками  $\text{SnO}_2$ : швидкість реакції і максимальне значення відгуку значно нижчі, навіть порівняно до чистого ПАНІ. Разом з тим, регенерація відбувається порівняно швидше. Результати щодо сенсорної чутливості синтезованих матеріалів до аміаку та відтворюваності отриманого сигналу представлені на рис. 5.8.

Встановлено, що сенсорна чутливість наноккомпозитів загалом вища, ніж у чистого ПАНІ допованого тими ж кислотами. Спостережуване посилення чутливості композитів на основі  $\text{TiO}_2$  у  $\sim 2,1$  рази, порівняно із найбільш чутливим чистим ПАНІ-ДБСК, є результатом більшої пористості наноккомпозитів, а також використання ХБ як розчинника-диспергента для нанесення чутливих шарів, що дозволяє зберегти вихідну структуру гібридного матеріалу (див. 4.3). Очікувано, при використанні наночастинок  $\text{TiO}_2$ , що мають



**Рис. 5.8.** Сенсорні властивості синтезованих матеріалів: **(а)** чутливість до аміаку у діапазоні концентрацій 5-100 ppm, **(б)** типові циклічні характеристики відгук-регенерація для нанокompозитів (1) TiO<sub>2</sub>/ПАНИ-ДБСК, (2) TiO<sub>2</sub>/ПАНИ-ЛСК.

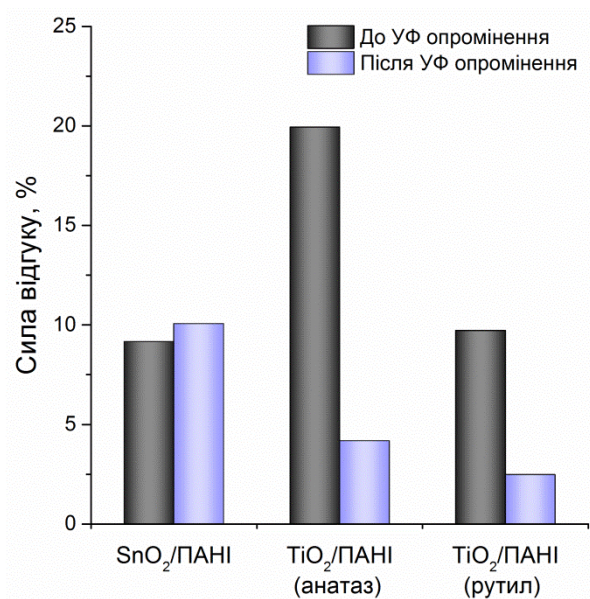
менший розмір (10 нм та 20 нм) порівняно із SnO<sub>2</sub> (50 нм) при близькому вмісті допованого полімеру (18,9 та 12,3 проти 15,7 мас.% відповідно) нанокompозити на основі TiO<sub>2</sub> мають більшу чутливість. Це обумовлене меншою загальною площею поверхні наночасток SnO<sub>2</sub>, а отже, більшою товщиною шару полімеру на їх поверхні та нижчою загальною пористістю чутливого шару.

Разом з тим, несподівано високу сенсорну чутливість має композит R90-КСК на основі рутилу. Таке відхилення від загальної тенденції, ймовірно, може бути пов'язане з більшим вмістом ПАНИ-КСК у нанокompозиті, або з вищим рівнем допування, порівняно до інших композитів отриманих в присутності «малих» допантів. Враховуючи високі показники чутливості до аміаку нанокompозитів А90-ДБСК та R90-КСК і R90-ЛСК, подальші дослідження проводилися саме з ними.

**5.2.3. Вплив УФ опромінення на сенсорні властивості нанокompозитів.** Як було показано, властивості синтезованих

нанокompatитних матеріалів можуть істотно змінюватися при їх використанні в світлових умовах (див. 4.6). Враховуючи можливість впливу цього фактору і на сенсорні властивості матеріалів, нами було проведено дослідження впливу опромінення ближнім ультрафіолетом на чутливість синтезованих нанокompatитів до аналітів основної природи на прикладі аміаку (рис. 5.9).

Всі матеріали мали максимальний ступінь допування полімеру для виключення впливу вмісту допantu. Нанокompatит на основі  $\text{SnO}_2$  демонструє незначне покращення сенсорних властивостей, що, ймовірно, може бути віднесено як до часткового збільшення ступеню окиснення полімерної фази (див. табл. 4.5) після опромінення ультрафіолетом та встановлення більш близького до ідеального відношення кількості хіноїдних до бензеноїдних структурних одиниць, так і специфічними взаємодіями обох компонентів.



**Рис. 5.9.** Вплив УФ опромінення на сенсорні відгуки до 10 ppm аміаку в залежності від використаного при синтезі типу наночасток

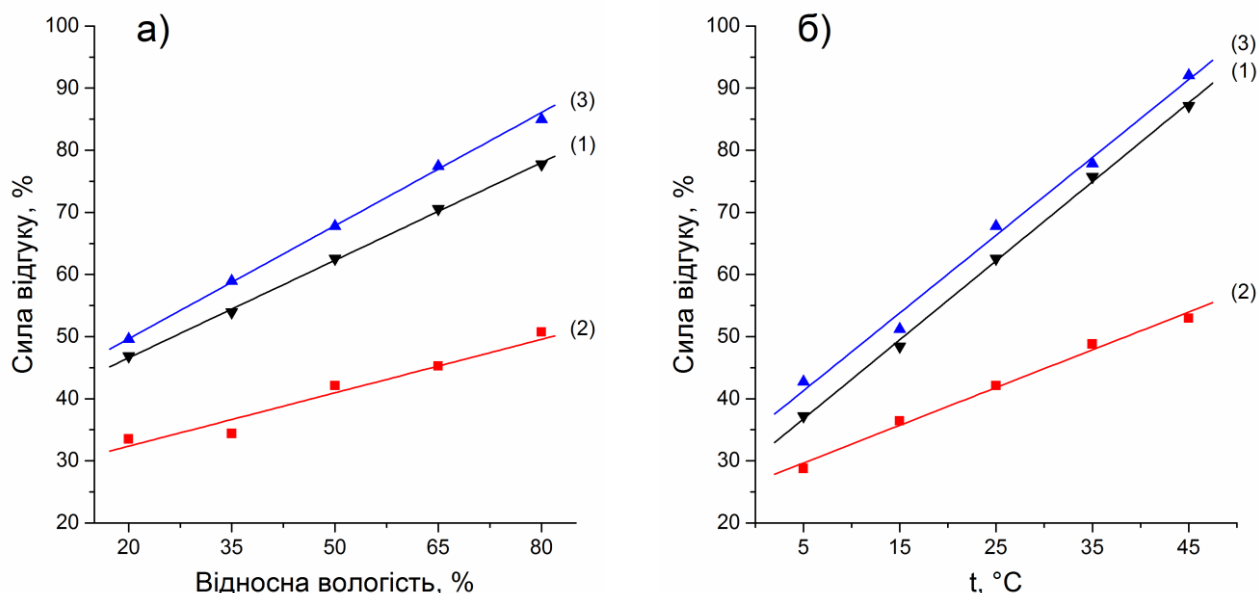
Разом з тим, нанокompatити на основі  $\text{TiO}_2$  демонструють значне послаблення сили сенсорного відгуку, що слабо корелює зі змінами у СО фази ПАНІ (табл. 4.5). Подібний характер зміни чутливості обох нанокompatитів з  $\text{TiO}_2$  під дією УФ опромінення, дозволяє припустити, що у даному випадку головним фактором, що визначає силу сенсорного відгуку є не ступінь

окиснення ПАНІ, а, ймовірно, величина зміни ступеню допування за рахунок деградації допанту. Дане припущення добре узгоджується з фактом, що нанокompозити на основі наночасток обох алотропних модифікацій  $\text{TiO}_2$  (рутил та анатаз) мають більш розвинуту площу поверхні і, відповідно, більшу поверхню контакту фази ПАНІ з наночастками  $\text{TiO}_2$  порівняно до нанокompозитів на основі  $\text{SnO}_2$ . З огляду на це, послаблення їх сенсорних властивостей, вірогідно, пов'язане з легшим окисненням більш тонкого шару полімеру під дією кисню (супероксид аніону) активованого УФ опроміненням.

Таким чином, ступінь окиснення полімеру помітно впливає на сенсорні властивості синтезованих матеріалів до аміаку. Разом з тим, у всіх випадках не простежується явної залежності між ступенем окиснення ПАНІ та силою сенсорних відгуків, що може свідчити про додатковий вплив інших факторів, зокрема часткової деградації допанту.

**5.2.4. Вплив вологості та температури на сенсорні властивості нанокompозитів.** Встановлено, що температура і вологість оточуючого середовища мають значний вплив на сенсорні властивості чистого ПАНІ до аміаку (див. 5.1). У зв'язку з цим, значний інтерес представляє дослідження впливу цих параметрів і на сенсорні властивості нанокompозитів (рис. 5.10).

Нанокompозитні матеріали на основі наночасток анатазу та рутилу на відміну від чистого ПАНІ демонструють лінійну залежність сили відгуку від рівня відносної вологості разом з істотно вищими сенсорними відгукками. Останнє, вірогідно, пов'язано із більш розвинутою поверхнею нанокompозитів, що полегшує проникнення аналіту і вологи до сенсорних кластерів ПАНІ, в той час як пропорційність збільшення сили відгуку, ймовірно, пов'язана із накладанням ефектів взаємодій в системі «вода – ПАНІ – аміак». Температурні залежності відгуку нанокompозита також мають лінійний характер (рис. 5.10б), проте, нахил температурної залежності сили відгуку сенсору є більш крутим, що, ймовірно, можна пояснити відмінностями в абсолютній вологості за різної температури при однаковому рівні відносної вологості.

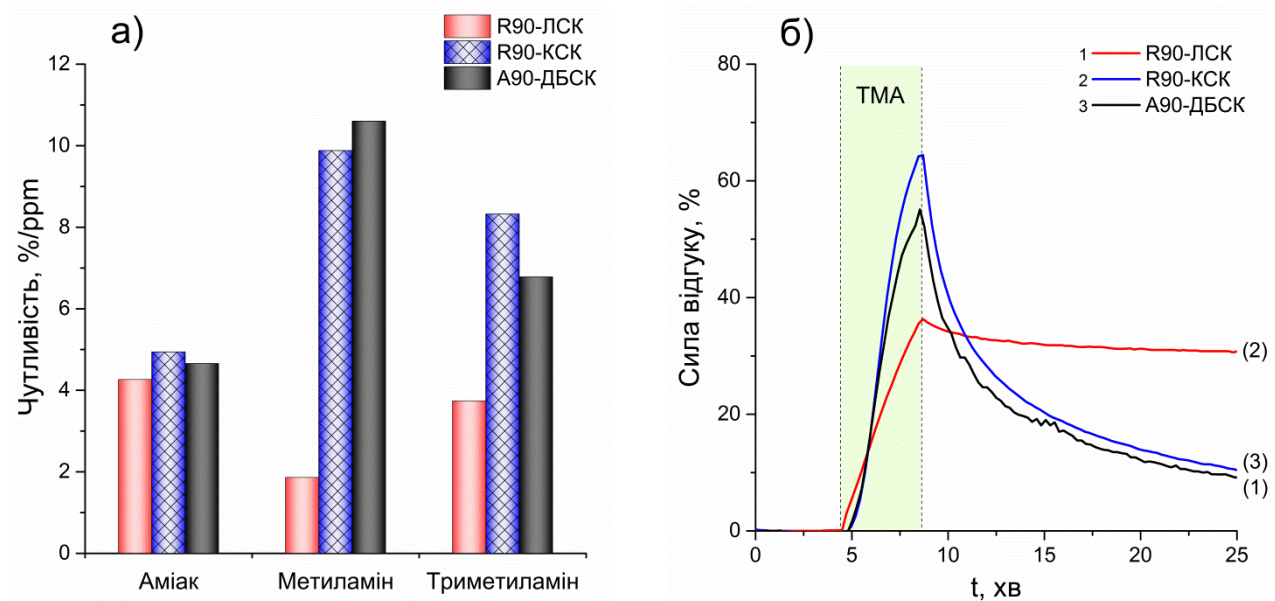


**Рис. 5.10.** Вплив (а) відносної вологості та (б) температури на сенсорні відгуки нанокompозитів з  $\text{TiO}_2$ : (1) А90-ДБСК; (2) R90-ЛСК; (3) R90-КСК до 10 ppm аміаку.

**5.2.5. Сенсорна чутливість синтезованих матеріалів до амінів.** Аміни – алкіл- або арилзаміщені похідні аміаку, що є більш небезпечними [27] за рахунок канцерогенних [31, 32], мутагенних та/або гемотоксичних ефектів [33, 34]. Їх широке промислове використання обумовлює підвищений ризик отруєння в процесі трудової діяльності [42]. Схожість хімічної структури амінів з аміаком дозволяє їх виявлення за допомогою синтезованих гібридних матеріалів на основі поліаніліну. Результати дослідження впливу метиламіну (МА) та триметиламіну (ТМА) на сенсорні відгуки нанокompозитів з найкращими сенсорними властивостями до аміаку, а саме А90-ДБСК, R90-ЛСК та R90-КСК представлені на рис. 5.11а.

Нанокompозити R90-КСК та А90-ДБСК показують зменшення чутливості у ряду  $\text{МА} > \text{ТМА} > \text{NH}_3$  в той час як основність аналітів зменшується в ряду  $\text{ТМА} > \text{МА} > \text{NH}_3$ . Помірна чутливість у випадку найосновнішого ТМА ймовірно походить від більшого розміру молекул ТМА порівняно з іншими аналітами, що призводить до утрудненого проникнення вглиб полімерної оболонки нанокompозита. У той же час, нанокompозит R90-ЛСК демонструє





**Рис. 5.11.** Порівняння сенсорних характеристик нанокмполімерів: **(а)** чутливості до аміаку та амінів та **(б)** швидкості регенерації після взаємодії з триметиламіном

зменшення чутливості в ряду  $\text{NH}_3 > \text{TMA} > \text{MA}$ , що, вірогідно, пояснюється його меншою пористістю. У цьому випадку проникнення маленьких молекул аміаку з найменшим значенням основності відбувається практично з тією ж швидкістю, що і взаємодія з найбільш основними великими молекулами ТМА. Це припущення частково підтверджується формою кінетичних кривих сенсорних відгуків (рис. 5.11б).

### 5.3. Сенсорні властивості матеріалів отриманих альтернативними способами

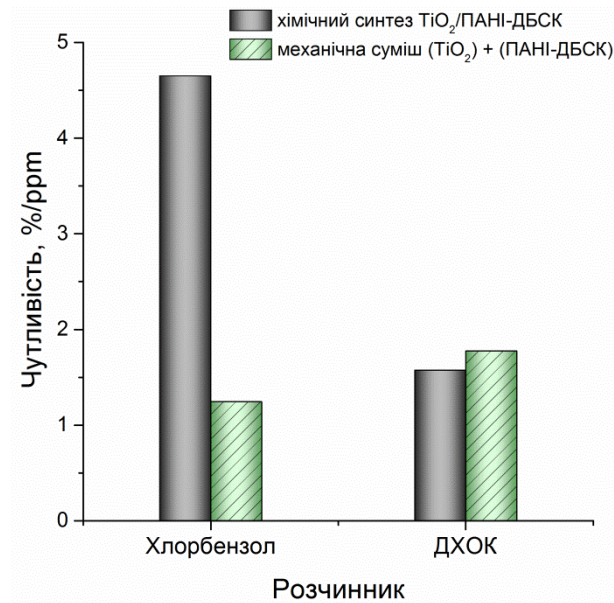
Унікальні властивості електропровідних полімерів дали початок великій кількості досліджень спрямованих на подальше покращення властивостей ЕПП, зокрема, шляхом створення композиційних матеріалів на їх основі. Було показано, що зміна умов і методів синтезу запропонованих різними дослідницькими групами [114, 122, 163, 165, 169, 286, 288, 294, 299-302] дозволяє отримувати матеріали з різними властивостями. У зв'язку з цим,

порівняння гібридних матеріалів, отриманих альтернативними (до запропонованого в даній роботі хімічного шляху) способами можуть допомогти краще зрозуміти вплив різних чинників на результуючі сенсорні властивості.

**5.3.1. Сенсорні властивості механічної суміші ПАНІ з наночастками  $\text{TiO}_2$ .** Різна активність ДХОК та хлорбензолу щодо розчинення допованого ПАНІ, очевидно, має відображатися і на якості та структурі сформованих сенсорних шарів, а отже, і на величині відгуків до аміаку. Авторами [193, 303] було показано, що у гібридних композиційних матеріалах з низьким вмістом ПАНІ основна частина полімеру локалізована у вигляді тонкої оболонки, що покриває наночастинки. Кристалічність, молекулярна маса, ступінь окиснення, а також розчинність такого шару в значній мірі відрізняються від звичайного поліаніліну. Таким чином, в залежності від використовуваного розчинника, можливе виникнення змін початкової структури нанокомпозитів внаслідок часткового оголення наночастинок оксиду металу та перерозподілу полімеру. У зв'язку з цим, постає питання щодо доцільності використання хімічного синтезу у порівнянні з простим механічним змішуванням компонентів у розчиннику. Для прояснення цього питання, було приготовано механічну суміш 10 мас.% ПАНІ-ДБСК з наночастинками  $\text{TiO}_2$  (анатаз). Результати дослідження впливу розчинника та способу приготування гібридних композитних матеріалів на сенсорні відгуки представлені на рис. 5.12.

Як видно, хімічно синтезований нанокомпозит  $\text{TiO}_2$ /ПАНІ-ДБСК (18,9 мас.% ПАНІ-ДБСК) вилитий з хлорбензолу має вищу чутливість, ніж отриманий механічним змішуванням аналог. Цей факт, вірогідно, свідчить про кращу доступність сенсорних кластерів допованого ПАНІ, що більш рівномірно розподілені у тонкій оболонці (шарі) на поверхні наночастинок  $\text{TiO}_2$ , ніж у випадку механічної суміші. Дійсно, через погану розчинність ПАНІ-ДБСК у хлорбензолі, механічна суміш, очевидно, складається з наночастинок  $\text{TiO}_2$  (основний компонент) випадковим чином перемішаних з грудками допованого ПАНІ. Останнє сприяє виникненню в основному точкових електричних





**Рис. 5.12.** Вплив розчинника та способу приготування на сенсорну чутливість гібридних матеріалів до аміаку в діапазоні 1 – 100 ppm

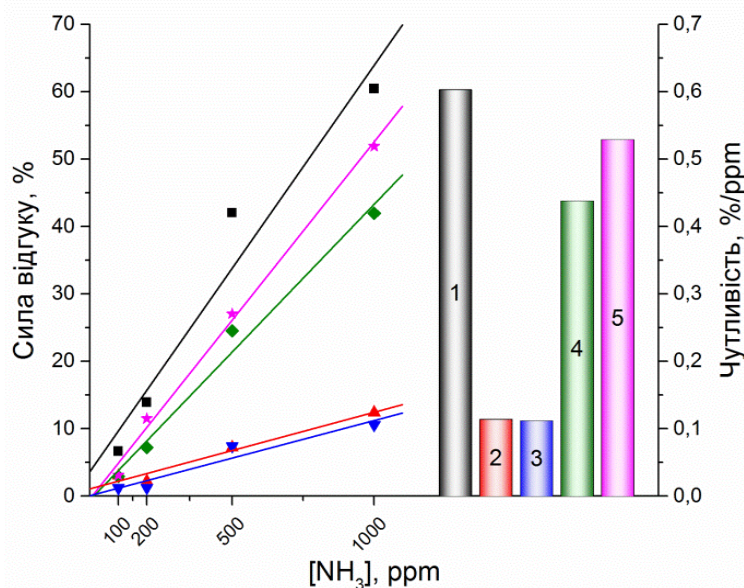
контактів, що знаходить відображення у високому опорі утвореної перколяційної сітки та зниженій сенсорній чутливості. Крім того, в той час як молекули аміаку легко взаємодіють з поверхнею частинок полімеру, на їх доступ до більшості чутливих кластерів локалізованих в об'ємі суміші, ймовірно, накладаються дифузійні обмеження. У свою чергу це призводить до зниження спостережуваної амплітуди сенсорного сигналу порівняно до хімічно синтезованих наноконкомпозитів.

Слід зазначити, що ситуація з сенсорними шарами вилитими з ДХОК має протилежний характер. Механічна суміш демонструє дещо кращі сенсорні властивості, ніж хімічно синтезований наноконкомпозит. Це явище можна пояснити на основі отриманих даних щодо розчинності полімерної фази у різних розчинниках (див. 4.1.3).

Використання ДХОК сприяє розчиненню полімеру і його подальшому осадженню у вигляді тонкого шару на поверхні наночастинок після випаровування розчинника. Така двошарова структура має низьку товщину оболонки допованого ПАНІ, що, ймовірно, полегшує проникнення аналітів вглиб сенсорних кластерів ПАНІ.

Таким чином, висока ефективність структури ядро-оболонка і особливого стану ПАНІ у цій оболонці підтверджується значно вищою чутливістю (в 1,8 – 4,5 рази) до аміаку хімічно синтезованих нанокompatитів  $\text{TiO}_2/\text{ПАНІ-ДБСК}$  з різним вмістом полімерної фази (8,7 – 36,1 мас.%), порівняно з аналогом отриманим механічним змішуванням із вмістом ПАНІ-ДБСК 10 мас.%.

**5.3.2. Сенсорні властивості композитів ПАНІ з полікарбонатом.** Результати дослідження сенсорної чутливості гібридних поліанілін-полікарбонатних (ПК) композитів до аміаку представлені на рис. 5.13. Для формування їх шарів на поверхні електроду використано хлороформ. Слід відмітити, що отримані шари даних композитів мали досить щільну структуру, за рахунок незначного розчинення ПК компоненти, що, ймовірно, було однією з причин низьких сенсорних відгуків.



**Рис. 5.13.** Чутливість гібридних поліанілін-полікарбонатних композитів до аміаку в діапазоні 100 – 1000 ppm

Отримані дані свідчать про відсутність певного специфічного впливу типу і структури допанту (малі чи великі аніони) на силу сенсорних відгуків. Можливим поясненням такої поведінки є сильно кисла природа використаних сульфонових кислот-допантів ( $pK_a < -1$ ) [217-220], що сприяє утворенню солей ПАНІ з близькою силою кислотно-основної взаємодії між кислотою-допантом

та емеральдиною основою ПАНІ. Таким чином, відгуки сенсорів до основних речовин, зокрема аміаку, повинні бути також досить близькими. Разом з тим, спостережувана різниця у чутливості між шарами ПК/ПАНІ-ДБСК (ПК/ПАНІ-БСК) та ПК/ПАНІ-ТСК (ПК/ПАНІ-НСК та ПК/ПАНІ-ДНСК) передбачає накладання додаткових ефектів, що впливають на процес взаємодії «сіль ПАНІ – аміак». Зокрема, може проявлятися ефект гідрофобно-гідрофільних взаємодій, що виникають при вбудовуванні кластерів допованого ПАНІ у гідрофобну матрицю розчиненого хлороформом ПК на стадії виливання суміші на електроди.

Таким чином, незважаючи на лінійний характер залежності сили відгуку отриманих гібридних матеріалів від концентрації аміаку, їх низька сенсорна чутливість свідчить лише про часткову застосовність даних матеріалів для виробництва сенсорів.

**5.3.3. Сенсорні властивості електроосадженої гетероструктури ZnO/поліпірол.** Основним недоліком хімічного синтезу гібридних наноструктур є необхідність додаткової окремої стадії нанесення отриманих матеріалів на електроди. Зазвичай застосовувані методи крапельного нанесення та нанесення методом центрифугування («spin coating») мають такі відомі недоліки, як нерівномірність та проблеми контролю відтворюваності товщини шарів. Крім того, отримані нами дані свідчать, що розчинники можуть змінювати структуру синтезованого наноконкомпозита, що має вирішальне значення для при оцінці сенсорних властивостей.

У зв'язку з цим, метод електрохімічного формування сенсорних шарів гібридних органо-неорганічних гетероструктур безпосередньо на поверхні електроду виглядає дуже привабливо з точки зору спрощення процесу промислового виробництва сенсорів. Електрохімічний підхід дозволяє досить легко сформувані структуру із р-п переходом при одночасному строгому контролі товщини і властивостей вирощуваних шарів.

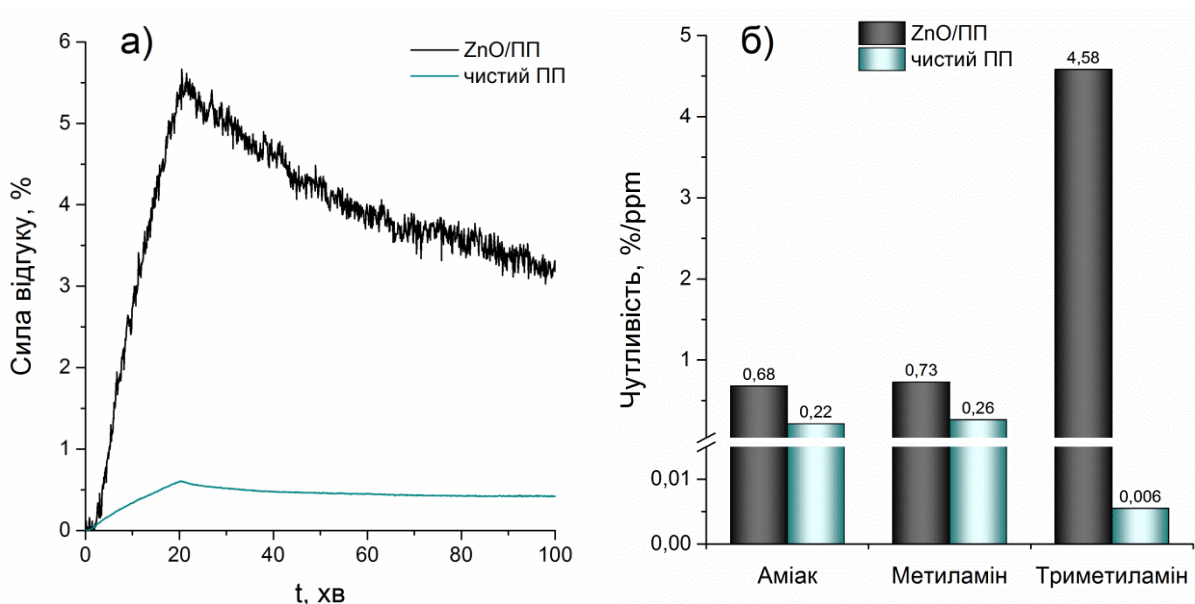
Проте, використання даного методу накладає певні обмеження, зокрема, неможливе проведення електрохімічного синтезу шару  $TiO_2$  на поверхні

електродів через проходження процесів окисної пасивації титанового протиелектроду. З огляду на це, найкращим кандидатом для заміни  $\text{TiO}_2$  є  $\text{ZnO}$ , який має таке ж значення ширини забороненої зони (рис. 2.1) і може бути електрохімічно синтезований за досить простою методикою [191, 192]. Разом з тим, оксид цинку дуже нестабільний за умов, що зазвичай використовуються для електрополімеризації аніліну [154, 304] через високу кислотність використовуваних розчинів. Крім того, електрохімічно осаджений ПАНІ відрізняється низькими значеннями електропровідності і ступенем кристалічності, кращою розчинністю (що передбачає нижчу молекулярну масу), неоптимальне співвідношення хіноїдних до бензеноїдних структурних одиниць і помітно більший розмір часток, порівняно з хімічно синтезованими ПАНІ [194].

Приймаючи до уваги всі ці фактори, в даному досліді полімер поліанілін був замінений на поліпірол. Останній також використовується для виявлення аміаку [305-307] і зазвичай отримується з розчинів зі значеннями рН близькими до нейтральних [60, 83]. Результати сенсорної чутливості електрохімічно синтезованого чистого поліпіролу і його гібридного матеріалу до аміаку і амінів представлені на рис. 5.14.

Як чистий полімер, так і його гетероструктура з  $\text{ZnO}$  демонструють слабкі сенсорні відгуки разом з поганою регенерацією чутливого шару (рис. 5.14а). Така поведінка зберігається і у випадку сенсорних випробувань чутливості до амінів. На рис. 5.14б наведено порівняльну характеристику рівнів сенсорної чутливості електрохімічно синтезованого гібридного матеріалу на основі поліпіролу до різних аналітів. Наведені значення були перераховані з рис. 5.14а для часу 5 хвилин, для зручності порівняння сенсорних відгуків отриманих з використанням хімічно синтезованих нанокompatитних матеріалів на основі ПАНІ.

Чистий поліпірол демонструє зниження чутливості в ряду  $\text{MA} > \text{NH}_3 > \text{TMA}$ . Така поведінка, вірогідно, пояснюється низькою пористістю утвореного шару поліпіролу (рис. 4.13), що аналогічно до спостережуваного зниження



**Рис. 5.14.** Порівняння (а) сенсорних відгуків до 1 ppm аміаку та (б) сенсорної чутливості до аміаку та амінів електрохімічно синтезованих чистого ПП та гетероструктури ZnO/ПП

сенсорних відгуків у випадку ПАНІ, вірогідно, походить від утрудненого проникнення вглиб чутливого шару сенсора більших за розміром молекул ТМА порівняно до МА та аміаку.

У той же час гетероструктура ZnO/ПП демонструє зниження сенсорної чутливості в ряду ТМА > МА > NH<sub>3</sub> в повній відповідності зі зменшенням основності аналітів, що, ймовірно, відбувається за рахунок утворення при синтезі більш пористої структури. Встановлено, що гетероструктури поліпіролу показують кращі результати, ніж чистий поліпірол, але гірші ніж нанокompозитні матеріали на основі поліаніліну.

\* \*  
\*

Таким чином, використання ДХОК у якості розчинника-диспергента значно змінює морфологію нанокompозитів і знижує чутливість сенсорних шарів до аналітів. Хімічно синтезовані нанокompозити на основі ПАНІ отримані шляхом полімеризації аніліну у присутності наночасток оксидів

металів демонструють кращі сенсорні характеристики у порівнянні з простою механічною сумішшю  $\text{TiO}_2$  та ПАНІ. Активні шари нанокompозитів ПАНІ-ПК вилиті з хлороформу демонструють дуже низький рівень сенсорних відгуків, зіставний з отриманими для чистого ПАНІ вилитого з ДОК. Сенсорна чутливість електроосаджених гетероструктури  $\text{ZnO}/\text{ПП}$  та чистого поліпіролу порівняно нижча із нанокompозитами на основі ПАНІ.

Найкращі сенсорні результати отримані з використанням нанокompозитів ПАНІ синтезованих при масовому співвідношенні  $\text{An}:\text{TiO}_2 = 10:90$  і вилитих з хлорбензолу. Дані матеріали мають в 1,92 – 2,23 рази вищу сенсорну чутливість порівняно з найкращими зразками чистого ПАНІ. Крім того, нанокompозити демонструють лінійне зростання сили відгуку до аналіту при підвищенні температури та вологості. При опроміненні УФ світлом спостерігається погіршення сенсорних властивостей синтезованих матеріалів. Високі амплітуди відгуку до амінів підтверджують застосовність отриманих гібридних матеріалів для їх виявлення.

## ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі запропоновано новий підхід щодо контролю параметрів синтезу поліаніліну шляхом одночасного моніторингу редокс та рН профілів процесу полімеризації, систематизовано уявлення щодо впливу вмісту і природи неорганічної компоненти та допанту на сенсорні та інші властивості нанокompозитних матеріалів. Найважливіші результати полягають у тому, що:

1. Встановлено, що хімічна окиснювальна полімеризація аніліну за присутності наночасток  $\text{TiO}_2$  (анатазу і рутилу),  $\text{SnO}_2$  веде до утворення нанокompозитів з морфологією ядро-оболонка з покращеними характеристиками полімерної компоненти порівняно з чистим ПАНІ, зокрема, з вищою в 1,6 – 2,4 рази молекулярною масою та нижчою в 1,9 – 2,3 рази полідисперсністю, вищим ступенем окиснення, термостабільністю, електропровідністю та сенсорним відгуком (~в 2 рази).
2. На основі кінетичного аналізу змін фізико-хімічних параметрів полімеризаційного середовища (редокс потенціал, рН) показано, що швидкість полімеризації аніліну лінійно прискорюється у 2 – 6 разів з ростом вмісту наночасток  $\text{TiO}_2$  від 50 до 95 мас.% у полімеризаційному середовищі.
3. Встановлено, що УФ опромінення веде до фотодеградації ПАНІ та зміни експлуатаційних характеристик, що значно сильніше проявляється у нанокompозитах з наночастками  $\text{TiO}_2$  порівняно з нанокompозитами зі  $\text{SnO}_2$ .
4. Показано, що використання кислот-допантів з поверхневою активністю (ДБСК) для синтезу нанокompозитів з вмістом допованого ПАНІ менше 79,2 мас.% є оптимальним для утворення структури «ядро-оболонка», найвища стабільність та сенсорна чутливість досягаються у нанокompозитах з наночастками  $\text{TiO}_2$  при вмісті полімеру 18,9 мас%.
5. Показано, що розчинники-диспергенти використані для формування сенсорних шарів значно впливають на морфологію синтезованих

наноконпозитів та силу їх сенсорних відгуків. Зокрема, використання хлорбензолу підвищує у 3,6 раз їх сенсорну чутливість до аміаку порівняно із дихлороцтовою кислотою.

6. Встановлено, що сенсорні властивості наноконпозитів ПАНІ слабо залежать від природи використаних наночасток, а більшою мірою визначаються їх розміром, що впливає на товщину полімерної оболонки та пористість чутливих шарів.
7. Показано, що сенсорні відгуки гібридних матеріалів на основі поліпіролу у 1,5 – 14,5 разів слабші до аміаку і амінів (в залежності від аналіту) порівняно з наноконпозитами ПАНІ, що, ймовірно, пов'язано із значно меншою питомою площею чутливого шару поліпіролу отримуваного електрохімічним шляхом.



## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Nino Künzli Air Quality and Health [Electronic resource] / Nino Künzli, Laura Perez, Rapp R. / European Respiratory Society (ERS), 2010. – 72 p. – Access Mode: <http://www.ersnet.org/images/stories/pdf/web-AQ2010-ENG.pdf>.
2. Hellén H. Gas-phase alkyl amines in urban air; comparison with a boreal forest site and importance for local atmospheric chemistry / Hellén H., Kieloaho A. J., Hakola H. // *Atmospheric Environment*. – 2014. – V. 94, N 0. – P. 192-197.
3. Heard D. E. Analytical Techniques for Atmospheric Measurement. / Heard D. E.: Blackwell Publishing Ltd, 2006. – 534 p.
4. Outdoor air pollution and the lungs [Electronic resource] / ELF / The European Lung Foundation. – 4 p. – Access Mode: <http://www.europeanlung.org/en/assets/files/en/publications/outdoor-pollution-en.pdf>.
5. Ammonia (NH<sub>3</sub>) emissions (APE 003) [Electronic resource] / Agency E. E. / European Environment Agency, 2012. – 1 p. – Access Mode: <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/eea-32-ammonia-nh3-emissions-1/assessment-4>.
6. Ammonia Emissions and Animal Agriculture [Electronic resource] / Susan W. Gay, Knowlton K. F. / Virginia State University, 2005. – 5 p. – Access Mode: [http://pubs.ext.vt.edu/442/442-110/442-110\\_pdf.pdf](http://pubs.ext.vt.edu/442/442-110/442-110_pdf.pdf).
7. NRC. Air Emissions from Animal Feeding Operations: Current Knowledge, Future Needs. / NRC – Washington, DC: The National Academies Press, 2003. – 286 p.
8. van der Eerden L. J. M. Risk of damage to crops in the direct neighbourhood of ammonia sources / van der Eerden L. J. M., de Visser P. H. B., van Dijk C. J. // *Environmental Pollution*. – 1998. – V. 102, N 1, Supplement 1. – P. 49-53.
9. Stokstad E. Ammonia Pollution From Farming May Exact Hefty Health Costs / Stokstad E. // *Science*. – 2014. – V. 343, N 6168. – P. 238.
10. Ambient sulfur dioxide, nitrogen dioxide, and ammonia at ten background and rural sites in China during 2007–2008 / Meng Z.-Y., Xu X.-B., Wang T. [et al.] // *Atmospheric Environment*. – 2010. – V. 44, N 21–22. – P. 2625-2631.
11. Measurements of sulfur dioxide, ozone and ammonia concentrations in Asia, Africa, and South America using passive samplers / Carmichael G. R., Ferm M., Thongboonchoo N. [et al.] // *Atmospheric Environment*. – 2003. – V. 37, N 9–10. – P. 1293-1308.
12. Toxicological profile for ammonia / Roney N., Lladós F., Little S. [et al.]: Department of Health & Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2004.
13. Wetselaar R. Consequences of banding nitrogen fertilizers in soil / Wetselaar R., Passioura J. B., Singh B. R. // *Plant and Soil*. – 1972. – V. 36, N 1-3. – P. 159-175.
14. Detecting and reducing ammonia emissions from cattle feedlots and dairies: A review / Sweeten J., Cole N., Parker D., Auvermann B. // *International workshop on atmospheric nitrogen compounds II: Emissions, Transport, Transformation, Deposition, and Assessment* – NC State University, Raleigh, 1999. – P. 27.
15. Fiche toxicologique n° 16. Ammoniac et solutions aqueuses [Electronic resource] / INRS 2007. – 6 p. – Access Mode: <http://www.inrs.fr/accueil/produits/bdd/doc/fichetox.html?refINRS=FT%2016>.
16. ПРЕДЕЛЬНО ДОПУСТИМЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ (ПДК) ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ: ГН 2.2.5.1313-03. – Москва: Минздрав России, 2003. – 609 с.
17. T. Hibbard Direct measurement of ammonia in simulated human breath using an inkjet-printed polyaniline nanoparticle sensor / Troy Hibbard, Crowley K., Killard A. J. // *Analytica Chimica Acta*. – 2013. – V. 779, N 0. – P. 56-63.

18. Correlation of breath ammonia with blood urea nitrogen and creatinine during hemodialysis / L. R. Narasimhan, Goodman W., Patel C. [et al.] // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2001. – V. 98, N 8. – P. 4617-4621.
19. Javier Vaquero The brain glutamate system in liver failure / Javier Vaquero, Butterworth R. F. // *Journal of Neurochemistry*. – 2006. – V. 98, N 3. – P. 661-669.
20. Measurement of the expiratory ammonia concentration and its clinical significance / Hiroyuki Wakabayashi, Kuwabara Y., Murata H. [et al.] // *Metabolic Brain Disease*. – 1997. – V. 12, N 2. – P. 161-169.
21. Breath analysis: trends in techniques and clinical applications / Di Francesco F., Fuoco R., Trivella M. G. [et al.] // *Microchemical Journal*. – 2005. – V. 79, N 1–2. – P. 405-410.
22. Hibbard T. Breath ammonia levels in a normal human population study as determined by photoacoustic laser spectroscopy / Hibbard T., Killard A. J. // *Journal of Breath Research*. – 2011. – V. 5, N 3. – P. 037101.
23. Wenqing Cao Current Status of Methods and Techniques for Breath Analysis / Wenqing Cao, Duan Y. // *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. – 2007. – V. 37, N 1. – P. 3-13.
24. Miekisch W. Diagnostic potential of breath analysis—focus on volatile organic compounds / Miekisch W., Schubert J. K., Noeldge-Schomburg G. F. E. // *Clinica Chimica Acta*. – 2004. – V. 347, N 1–2. – P. 25-39.
25. Buszewski B. Amann A. Human exhaled air analytics: biomarkers of diseases / Buszewski B., Kęsy M., Ligor T., Amann A. // *Biomedical Chromatography*. – 2007. – V. 21, N 6. – P. 553-566.
26. Biochemical Profile of Uremic Breath / Simenhoff M. L., Burke J. F., Saukkonen J. J. [et al.] // *New England Journal of Medicine*. – 1977. – V. 297, N 3. – P. 132-135.
27. Toxicity of aliphatic amines: Structure-activity relationship / Greim H., Bury D., Klimisch H. J. [et al.] // *Chemosphere*. – 1998. – V. 36, N 2. – P. 271-295.
28. Goossens A. Occupational allergic contact dermatitis caused by isocyanates / Goossens A., Detienne T., Bruze M. // *Contact Dermatitis*. – 2002. – V. 47, N 5. – P. 304-308.
29. Epstein E. Ethylenediamine: allergic contact dermatitis / Epstein E., Maibach H. I. // *Archives of dermatology*. – 1968. – V. 98, N 5. – P. 476-477.
30. Pigatto P. D. Contact Dermatitis to Cocamidopropylbetaine Is Caused by Residual Amines: Relevance, Clinical Characteristics, and Review of the Literature / Pigatto P. D., Bigardi A. S., Cusano F. // *Dermatitis*. – 1995. – V. 6, N 1. – P. 13-16.
31. Vineis P. Aromatic amines and cancer / Vineis P., Pirastu R. // *Cancer Causes & Control*. – 1997. – V. 8, N 3. – P. 346-355.
32. Johansson S. L. Epidemiology and etiology of bladder cancer / Johansson S. L., Cohen S. M. // *Seminars in Surgical Oncology*. – 1997. – V. 13, N 5. – P. 291-298.
33. Benigni R. Structure-activity relationship studies of chemical mutagens and carcinogens: mechanistic investigations and prediction approaches / Benigni R. // *Chemical reviews*. – 2005. – V. 105, N 5. – P. 1767-1800.
34. QSARs for the mutagenicity and carcinogenicity of the aromatic amines / Benigni R., Giuliani A., Gruska A. [et al.] // *CRC Press, Boca Raton, FL*, – 2003.
35. Benigni R. Carcinogenicity of the aromatic amines: from structure–activity relationships to mechanisms of action and risk assessment / Benigni R., Passerini L. // *Mutation Research/Reviews in Mutation Research*. – 2002. – V. 511, N 3. – P. 191-206.
36. Sampling and analytical methodology development for the determination of primary and secondary low molecular weight amines in ambient air / Fournier M., Lesage J., Ostiguy C. [et al.] // *Journal of Environmental Monitoring*. – 2008. – V. 10, N 3. – P. 379-386.
37. Woo Y.-T. Aromatic Amino and Nitro–Amino Compounds and Their Halogenated Derivatives / Woo Y.-T., Lai D. Y. – *Patty's Toxicology* John Wiley & Sons, Inc., 2001.
38. Winder C. Occupational toxicology. / Winder C., Stacey N. H.: *CRC Press*, 2004.
39. Kuehn B. M. WHO: More than 7 million air pollution deaths each year / Kuehn B. M. // *JAMA*. – 2014. – V. 311, N 15. – P. 1486-1486.

40. Zhang C. *Environmental Sampling Techniques // Fundamentals of Environmental Sampling and Analysis* John Wiley & Sons, Inc., 2006. – P. 69-96.
41. Namieśnik J. Determination of volatile aliphatic amines in air by solid-phase microextraction coupled with gas chromatography with flame ionization detection / Namieśnik J., Jastrzębska A., Zygmunt B. // *Journal of Chromatography A.* – 2003. – V. 1016, N 1. – P. 1-9.
42. Analytical method for monitoring airborne trimethylamine using solid phase microextraction and gas chromatography-flame ionization detection / Chien Y.-C., Uang S.-N., Kuo C.-T. [et al.] // *Analytica Chimica Acta.* – 2000. – V. 419, N 1. – P. 73-79.
43. Moffat A. C. Perfluorobenzene derivatives as derivatising agents for the gas chromatography of primary and secondary amines using electron capture detection / Moffat A. C., Horning E. C., Matin S. B. [et al.] // *Journal of Chromatography A.* – 1972. – V. 66, N 2. – P. 255-260.
44. Sensitive, accurate and rapid detection of trace aliphatic amines in environmental samples with ultrasonic-assisted derivatization microextraction using a new fluorescent reagent for high performance liquid chromatography / Chen G., Liu J., Liu M. [et al.] // *Journal of Chromatography A.* – 2014. – V. 1352, N 0. – P. 8-19.
45. Measurements of organic gases during aerosol formation events in the boreal forest atmosphere during QUEST / Sellegri K., Hanke M., Umann B. [et al.] // *Atmos. Chem. Phys.* – 2005. – V. 5, N 2. – P. 373-384.
46. Nanoflow LC/IMS-MS and LC/IMS-CID/MS of protein mixtures / Sowell R., Koeniger S., Valentine S. [et al.] // *Journal of the American Society for Mass Spectrometry.* – 2004. – V. 15, N 9. – P. 1341-1353.
47. Fiddes L. K. Electrochemical detection of biogenic amines during food spoilage using an integrated sensing RFID tag / Fiddes L. K., Chang J., Yan N. // *Sensors and Actuators B: Chemical.* – 2014. – V. 202, N 0. – P. 1298-1304.
48. Rakow N. A. A colorimetric sensor array for odour visualization / Rakow N. A., Suslick K. S. // *Nature.* – 2000. – V. 406, N 6797. – P. 710-713.
49. Suslick K. S. Colorimetric sensor arrays for molecular recognition / Suslick K. S., Rakow N. A., Sen A. // *Tetrahedron.* – 2004. – V. 60, N 49. – P. 11133-11138.
50. Guillermo O. *The Interplay of Indicator, Support and Analyte in Optical Sensor Layers // Frontiers in Chemical Sensors* / Orellana G., Moreno-Bondi M. – Springer Berlin Heidelberg, 2005. – P. 189-225.
51. *Chemical Sensing with Familiar Devices* / Filippini D., Alimelli A., Di Natale C. [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition.* – 2006. – V. 45, N 23. – P. 3800-3803.
52. *Molecular Recognition and Discrimination of Amines with a Colorimetric Array* / Rakow N. A., Sen A., Janzen M. C. [et al.] // *Angewandte Chemie International Edition.* – 2005. – V. 44, N 29. – P. 4528-4532.
53. Colorimetric sensor arrays: Interplay of geometry, substrate and immobilization / LaGasse M. K., Rankin J. M., Askim J. R. [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical.* – 2014. – V. 197, N 0. – P. 116-122.
54. Diehl K. L. Array sensing using optical methods for detection of chemical and biological hazards / Diehl K. L., Anslyn E. V. // *Chemical Society Reviews.* – 2013. – V. 42, N 22. – P. 8596-8611.
55. Laser-based photoacoustic ammonia sensors for industrial applications / Pushkarsky M. B., Webber M. E., Baghdassarian O. [et al.] // *Applied Physics B.* – 2002. – V. 75, N 2-3. – P. 391-396.
56. *Harren F. J. M. Photoacoustic Spectroscopy in Trace Gas Monitoring/* Harren F. J. M., Cotti G., Oomens J., Hekker S. t. L. – *Encyclopedia of Analytical Chemistry* John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
57. Photoacoustic techniques for trace gas sensing based on semiconductor laser sources / Elia A., Lugarà P. M., Di Franco C. [et al.] // *Sensors.* – 2009. – V. 9, N 12. – P. 9616-9628.

58. Breath ammonia detection based on tunable fiber laser photoacoustic spectroscopy / Wang J., Zhang W., Li L. [et al.] // *Applied Physics B*. – 2011. – V. 103, N 2. – P. 263-269.
59. Amperometric sensing of ammonia in aqueous solutions using a polyaniline-modified electrode in flow injection systems / Trojanowicz M., vel Krawczyk T. K., Zmorzyńska M. [et al.] // *Electroanalysis*. – 1997. – V. 9, N 14. – P. 1062-1066.
60. A New Sensor for Ammonia Determination Based on Polypyrrole Films Doped with Dodecylbenzenesulfonate (DBSA) Ions / Dall'Antonia L. H., Vidotti M. E., Córdoba de Torresi S. I. [et al.] // *Electroanalysis*. – 2002. – V. 14, N 22. – P. 1577-1586.
61. Electrochemical Ammonia Gas Sensing in Nonaqueous Systems: A Comparison of Propylene Carbonate with Room Temperature Ionic Liquids / Ji X., Banks C. E., Silvester D. S. [et al.] // *Electroanalysis*. – 2007. – V. 19, N 21. – P. 2194-2201.
62. Optical sensor arrays for odor recognition / David R. Walt, Dickinson T., White J. [et al.] // *Biosensors and Bioelectronics*. – 1998. – V. 13, N 6. – P. 697-699.
63. Zhe Jin, Development of a polyaniline-based optical ammonia sensor / Zhe Jin, Su Y., Duan Y. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2001. – V. 72, N 1. – P. 75-79.
64. Z. P. Khlebarov Surface acoustic wave gas sensors / Z. P. Khlebarov, Stoyanova A. I., Topalova D. I. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 1992. – V. 8, N 1. – P. 33-40.
65. Cross-Reactive Chemical Sensor Arrays / Keith J. Albert, Lewis N. S., Schauer C. L. [et al.] // *Chemical Reviews*. – 2000. – V. 100, N 7. – P. 2595-2626.
66. William A. Groves, Analysis of solvent vapors in breath and ambient air with a surface acoustic wave sensor array / William A. Groves, Zellers E. T. // *The Annals of Occupational Hygiene*. – 2001. – V. 45, N 8. – P. 609-623.
67. N. M. White, Thick-film sensors: past, present and future / N. M. White, Turner J. D. // *Measurement Science and Technology*. – 1997. – V. 8, N 1. – P. 1.
68. Hua Bai, Gas Sensors Based on Conducting Polymers / Hua Bai, Shi G. // *Sensors*. – 2007. – V. 7. – P. 267-307.
69. Iodine doped polyaniline and cobalt-phthalocyanine as sensitive layers for ammonia detection via surface acoustic wave sensor / Penzes M., Roncin F., Fourati N., Singh A. [et al.] // *General Assembly and Scientific Symposium (URSI GASS), 2014 XXXIth URSI 10.1109/URSIGASS.2014.6928995*. – 2014. – P. 1-4.
70. Classification of complex gas mixtures from automotive leather using an electronic nose / Eva-Lotta Kalman, Löfvendahl A., Winqvist F. [et al.] // *Analytica Chimica Acta*. – 2000. – V. 403, N 1–2. – P. 31-38.
71. I. Eisele, Low power gas detection with FET sensors / I. Eisele, Doll T., Burgmair M. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2001. – V. 78, N 1–3. – P. 19-25.
72. T. Eklöv Distributed chemical sensing / T. Eklöv, Sundgren H., Lundström I. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 1997. – V. 45, N 1. – P. 71-77.
73. Janata J. Electrochemical microsensors / Janata J. // *Proceedings of the IEEE*. – 2003. – V. 91, N 6. – P. 864-869.
74. Current trends in 'artificial-nose' technology / Todd A. Dickinson, Joel White, Kauer J. S. [et al.] // *Trends in Biotechnology*. – 1998. – V. 16, N 6. – P. 250-258.
75. Emmanuelle Schaller, 'Electronic Noses' and Their Application to Food / Emmanuelle Schaller, Bosset J. O., Escher F. // *LWT - Food Science and Technology*. – 1998. – V. 31, N 4. – P. 305-316.
76. Nanostructured polyaniline-based composites for ppb range ammonia sensing / Wojkiewicz J. L., Bliznyuk V. N., Carquigny S. [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2011. – V. 160, N 1. – P. 1394-1403.
77. Polythiophene, polyaniline and polypyrrole electrodes modified by electrodeposition of Pt and Pt+Pb for formic acid electrooxidation / Valle M. A. D., Díaz F. R., Bodini M. E. [et al.] // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 1998. – V. 28, N 9. – P. 943-946.

78. Pron A. Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors / Pron A., Rannou P. // *Progress in Polymer Science*. – 2002. – V. 27, N 1. – P. 135-190.
79. Nicolas-Debarnot D. Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors / Nicolas-Debarnot D., Poncin-Epaillard F. // *Analytica Chimica Acta*. – 2003. – V. 475, N 1–2. – P. 1-15.
80. Some aspects of preparation methods and properties of polyaniline blends and composites with organic polymers / Pud A., Ogurtsov N., Korzhenko A. [et al.] // *Progress in Polymer Science*. – 2003. – V. 28, N 12. – P. 1701-1753.
81. Sengupta P. P. Influence of polymerization condition on the electrical conductivity and gas sensing properties of polyaniline / Sengupta P. P., Adhikari B. // *Materials Science and Engineering: A*. – 2007. – V. 459, N 1–2. – P. 278-285.
82. Huang W.-S. Polyaniline, a novel conducting polymer. Morphology and chemistry of its oxidation and reduction in aqueous electrolytes / Huang W.-S., Humphrey B. D., MacDiarmid A. G. // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. – 1986. – V. 82, N 8. – P. 2385-2400.
83. Waltman R. J. Electrically conducting polymers: a review of the electropolymerization reaction, of the effects of chemical structure on polymer film properties, and of applications towards technology / Waltman R. J., Bargon J. // *Canadian Journal of Chemistry*. – 1986. – V. 64, N 1. – P. 76-95.
84. Influence of chemical polymerization conditions on the properties of polyaniline / Cao Y., Andreatta A., Heeger A. J. [et al.] // *Polymer*. – 1989. – V. 30, N 12. – P. 2305-2311.
85. A study of the mechanism of aniline polymerization / Wei Y., Tang X., Sun Y. [et al.] // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 1989. – V. 27, N 7. – P. 2385-2396.
86. Gospodinova N. Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: polyaniline / Gospodinova N., Terlemezyan L. // *Progress in Polymer Science*. – 1998. – V. 23, N 8. – P. 1443-1484.
87. Liao C. Electroless deposition of polyaniline film via autocatalytic polymerization of aniline / Liao C., Gu M. // *Thin Solid Films*. – 2002. – V. 408, N 1–2. – P. 37-42.
88. Chemical oxidative polymerization of anilinium sulfate versus aniline: Theory and experiment / Ćirić-Marjanović G., Konyushenko E. N., Trchová M. [et al.] // *Synthetic Metals*. – 2008. – V. 158, N 5. – P. 200-211.
89. Sapurina I. Y. The effect of pH on the oxidative polymerization of aniline and the morphology and properties of products / Sapurina I. Y., Stejskal J. // *Russian Chemical Reviews*. – 2010. – V. 79, N 12. – P. 1123.
90. Stejskal J. Polyaniline. Preparation of a conducting polymer (IUPAC technical report) / Stejskal J., Gilbert R. // *Pure and Applied Chemistry*. – 2002. – V. 74, N 5. – P. 857-867.
91. Formation and properties of nano- and micro-structured conducting polymer host-guest composites / Pud A. A., Noskov Y. V., Ogurtsov N. A. [et al.] // *Synthetic Metals*. – 2009. – V. 159, N 21–22. – P. 2253-2258.
92. Ćirić-Marjanović G. MNDO-PM3 study of the early stages of the chemical oxidative polymerization of aniline / Ćirić-Marjanović G., Trchová M., Stejskal J. // *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*. – 2006. – V. 71, N 10. – P. 1407-1426.
93. Ćirić-Marjanović G. Theoretical study of the oxidative polymerization of aniline with peroxydisulfate: Tetramer formation / Ćirić-Marjanović G., Trchová M., Stejskal J. // *International Journal of Quantum Chemistry*. – 2008. – V. 108, N 2. – P. 318-333.
94. Ćirić-Marjanović G. Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications / Ćirić-Marjanović G. // *Synthetic Metals*. – 2013. – V. 177. – P. 1-47.
95. Manohar S. K. Proceedings of the International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals Polyaniline: Pernigranile, an isolable intermediate in the conventional

- chemical synthesis of emeraldine / Manohar S. K., Macdiarmid A. G., Epstein A. J. // *Synthetic Metals*. – 1991. – V. 41, N 1. – P. 711-714.
96. Wei Y. Monitoring the chemical polymerization of aniline by open-circuit-potential measurements / Wei Y., Hsueh K. F., Jang G.-W. // *Polymer*. – 1994. – V. 35, N 16. – P. 3572-3575.
97. New Aspects of the Low-Concentrated Aniline Polymerization in the Solution and in SiC Nanocrystals Dispersion / Pud A. A., Noskov Y. V., Kassiba A. [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2007. – V. 111, N 9. – P. 2174-2180.
98. Tran H. D. One-Dimensional Conducting Polymer Nanostructures: Bulk Synthesis and Applications / Tran H. D., Li D., Kaner R. B. // *Advanced Materials*. – 2009. – V. 21, N 14-15. – P. 1487-1499.
99. Yunus S. Controlled Aniline Polymerization Strategies for Polyaniline Micro- and Nano Self-Assembling into Practical Electronic Devices / Yunus S., Attout A., Bertrand P. // *Langmuir*. – 2009. – V. 25, N 3. – P. 1851-1854.
100. Recent progress in the preparation of polyaniline nanostructures and their applications in anticorrosive coatings / Tian Z., Yu H., Wang L. [et al.] // *RSC Advances*. – 2014. – V. 4, N 54. – P. 28195-28208.
101. Facile fabrication of polyaniline nanotubes using the self-assembly behavior based on the hydrogen bonding: a mechanistic study and application in high-performance electrochemical supercapacitor electrode / Wu W., Pan D., Li Y. [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2015. – V. 152, N 0. – P. 126-134.
102. Zhang L. Self-Assembly of Polyaniline—From Nanotubes to Hollow Microspheres / Zhang L., Wan M. // *Advanced Functional Materials*. – 2003. – V. 13, N 10. – P. 815-820.
103. Sapurina I. Y. Oxidation of aniline with strong and weak oxidants / Sapurina I. Y., Stejskal J. // *Russian Journal of General Chemistry*. – 2012. – V. 82, N 2. – P. 256-275.
104. The effect of polymerization temperature on molecular weight, crystallinity, and electrical conductivity of polyaniline / Stejskal J., Riede A., Hlavatá D. [et al.] // *Synthetic Metals*. – 1998. – V. 96, N 1. – P. 55-61.
105. Trchová M. Polyaniline: The infrared spectroscopy of conducting polymer nanotubes (IUPAC Technical Report) / Trchová M., Stejskal J. // *Pure and Applied Chemistry*. – 2011. – V. 83, N 10. – P. 1803-1817.
106. Spectroscopy of thin polyaniline films deposited during chemical oxidation of aniline / Trchová M., Morávková Z., Šeděnková I. [et al.] // *Chemical Papers*. – 2012. – V. 66, N 5. – P. 415-445.
107. Formation Mechanism of Polyaniline Nanotubes by a Simplified Template-Free Method / Ding H., Shen J., Wan M. [et al.] // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 2008. – V. 209, N 8. – P. 864-871.
108. Zhang L. Molybdcic acid doped polyaniline micro/nanostructures via a self-assembly process / Zhang L., Zhang L., Wan M. // *European Polymer Journal*. – 2008. – V. 44, N 7. – P. 2040-2045.
109. Bhadra J. Self-assembled polyaniline nanorods synthesized by facile route of dispersion polymerization / Bhadra J., Sarkar D. // *Materials Letters*. – 2009. – V. 63, N 1. – P. 69-71.
110. Stejskal J. Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation / Stejskal J., Sapurina I., Trchová M. // *Progress in Polymer Science*. – 2010. – V. 35, N 12. – P. 1420-1481.
111. Shishov M. Self-organization of polyaniline during oxidative polymerization: formation of granular structure / Shishov M., Moshnikov V., Sapurina I. // *Chemical Papers*. – 2013. – V. 67, N 8. – P. 909-918.
112. Laslau C. Theories of polyaniline nanostructure self-assembly: Towards an expanded, comprehensive Multi-Layer Theory (MLT) / Laslau C., Zujovic Z., Travas-Sejdic J. // *Progress in Polymer Science*. – 2010. – V. 35, N 12. – P. 1403-1419.

113. Xia H. Ultrasonic Irradiation: A Novel Approach To Prepare Conductive Polyaniline/Nanocrystalline Titanium Oxide Composites / Xia H., Wang Q. // *Chemistry of Materials*. – 2002. – V. 14, N 5. – P. 2158-2165.
114. Nasirian S. Effect of different titania phases on the hydrogen gas sensing features of polyaniline/TiO<sub>2</sub> nanocomposite / Nasirian S., Milani Moghaddam H. // *Polymer*. – 2014. – V. 55, N 7. – P. 1866-1874.
115. Experimental Evidence for Hydrogen Bonding in Polyaniline: Mechanism of Aggregate Formation and Dependency on Oxidation State / Zheng W., Angelopoulos M., Epstein A. J. [et al.] // *Macromolecules*. – 1997. – V. 30, N 10. – P. 2953-2955.
116. Malinauskas A. Chemical deposition of conducting polymers / Malinauskas A. // *Polymer*. – 2001. – V. 42, N 9. – P. 3957-3972.
117. Bhattacharya A. Conducting Polymers in Solution—Progress Toward Processibility / Bhattacharya A., De A. // *Journal of Macromolecular Science, Part C*. – 1999. – V. 39, N 1. – P. 17-56.
118. Mattoso L. H. C. Controlled synthesis of high molecular weight polyaniline and poly(o-methoxyaniline) / Mattoso L. H. C., MacDiarmid A. G., Epstein A. J. // *Synthetic Metals*. – 1994. – V. 68, N 1. – P. 1-11.
119. MacDiarmid A. G. The concept of secondary doping as applied to polyaniline / MacDiarmid A. G., Epstein A. J. // *Synthetic Metals*. – 1994. – V. 65, N 2–3. – P. 103-116.
120. J Heeger A. Polyaniline with surfactant counterions: Conducting polymer materials which are processible in the conducting form / J Heeger A. // *Synthetic metals*. – 1993. – V. 57, N 1. – P. 3471-3482.
121. Cao Y. Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline and of conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers / Cao Y., Smith P., Heeger A. J. // *Synthetic Metals*. – 1992. – V. 48, N 1. – P. 91-97.
122. Studies on tin oxide-intercalated polyaniline nanocomposite for ammonia gas sensing applications / Deshpande N. G., Gudage Y. G., Sharma Ramphal [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2009. – V. 138, N 1. – P. 76-84.
123. Polyaniline mediated enhancement in band gap emission of Zinc Oxide / Dhingra Mansi, Shrivastava Sadhna, Senthil Kumar P. [et al.] // *Composites Part B: Engineering*. – 2013. – V. 45, N 1. – P. 1515-1520.
124. Molecular recognition solvents for electrically conductive polyaniline / Vikki T., Pietilä L.-O., Österholm H. [et al.] // *Macromolecules*. – 1996. – V. 29, N 8. – P. 2945-2953.
125. Malmonge L. F. Electroactive blends of poly(vinylidene fluoride) and polyaniline derivatives / Malmonge L. F., Mattoso L. H. C. // *Polymer*. – 1995. – V. 36, N 2. – P. 245-249.
126. Dawn A. Nanostructured Self-Assembly of Double-Stranded DNA/Poly(o-methoxyaniline) Hybrid / Dawn A., Nandi A. K. // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2007. – V. 111, N 17. – P. 6268-6274.
127. Dielectric behavior of PVDF/POMA blends that have a low doped POMA content / Gregorio R., Malmonge L. F., Ferreira G. F. L. [et al.] // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2003. – V. 87, N 5. – P. 752-758.
128. Yavuz A. G. Substituted polyaniline/chitosan composites: Synthesis and characterization / Yavuz A. G., Uygun A., Bhethanabotla V. R. // *Carbohydrate Polymers*. – 2009. – V. 75, N 3. – P. 448-453.
129. Processable conducting polyaniline / Pron A., Österholm J., Smith P. [et al.] // *Synthetic metals*. – 1993. – V. 57, N 1. – P. 3520-3525.
130. Mixed conductive blends of SPEEK/PANI / Roeder J., Silva H., Nunes S. P. [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2005. – V. 176, N 15–16. – P. 1411-1417.
131. Preparation and characterization of polyaniline/chitosan blend film / Thanpitcha T., Sirivat A., Jamieson A. M. [et al.] // *Carbohydrate Polymers*. – 2006. – V. 64, N 4. – P. 560-568.

132. PSf/PANI nanocomposite membrane prepared by in situ blending of PSf and PANI/NMP / Zhao S., Wang Z., Wang J. [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2011. – V. 376, N 1–2. – P. 83-95.
133. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline / Bhadra S., Khastgir D., Singha N. K. [et al.]// *Progress in Polymer Science*. – 2009. – V. 34, N 8. – P. 783-810.
134. Paul R. K. Melt/solution processable conducting polyaniline with novel sulfonic acid dopants and its thermoplastic blends / Paul R. K., Pillai C. K. S. // *Synthetic Metals*. – 2000. – V. 114, N 1. – P. 27-35.
135. Shacklette L. W. Polyaniline blends in thermoplastics / Shacklette L. W., Han C. C., Luly M. H. // *Synthetic Metals*. – 1993. – V. 57, N 1. – P. 3532-3537.
136. Morgan H. The effects of composition and processing variables on the properties of thermoplastic polyaniline blends and composites / Morgan H., Foot P. J. S., Brooks N. W. // *Journal of Materials Science*. – 2001. – V. 36, N 22. – P. 5369-5377.
137. Lindfors T. pH sensitivity of polyaniline and its substituted derivatives / Lindfors T., Ivaska A. // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2002. – V. 531, N 1. – P. 43-52.
138. Charge transport and electron localization in polyaniline derivatives / Pinto N., Kahol P., McCormick B. [et al.] // *Physical Review B*. – 1994. – V. 49, N 19. – P. 13983.
139. Thermal degradation mechanism of dodecylbenzene sulfonic acid- hydrochloric acid co-doped polyaniline / Chen T., Dong C., Li X. [et al.] // *Polymer Degradation and Stability*. – 2009. – V. 94, N 10. – P. 1788-1794.
140. Ageing of PANI: chemical, structural and transport consequences / Rannou P., Nechtschein M., Travers J. [et al.] // *Synthetic metals*. – 1999. – V. 101, N 1. – P. 734-737.
141. FTIR spectroscopic and conductivity study of the thermal degradation of polyaniline films / Trchová M., Šeděnková I., Tobolková E. [et al.]// *Polymer Degradation and Stability*. – 2004. – V. 86, N 1. – P. 179-185.
142. Bhattacharya A. Grafting: a versatile means to modify polymers: Techniques, factors and applications / Bhattacharya A., Misra B. N. // *Progress in Polymer Science*. – 2004. – V. 29, N 8. – P. 767-814.
143. Lee I. S. Preparation of polyaniline coated poly(methyl methacrylate) microsphere by graft polymerization and its electrorheology / Lee I. S., Cho M. S., Choi H. J. // *Polymer*. – 2005. – V. 46, N 4. – P. 1317-1321.
144. Ruckenstein E. Surface modification and functionalization through the self-assembled monolayer and graft polymerization / Ruckenstein E., Li Z. F. // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2005. – V. 113, N 1. – P. 43-63.
145. Synthesis and characterization of a copolymer: Poly(aniline-co-fluoroaniline) / Sharma A. L., Saxena V., Annapoorni S. [et al.] // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2001. – V. 81, N 6. – P. 1460-1466.
146. Semiconducting block copolymers—synthesis and nanostructure formation / Asawapirom U., Güntner R., Forster M. [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2005. – V. 477, N 1–2. – P. 48-52.
147. One-step synthesis of gold–polyaniline core–shell particles / Wang Z., Yuan J., Han D. [et al.] // *Nanotechnology*. – 2007. – V. 18, N 11. – P. 115610.
148. Magnetic and conducting Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>–cross-linked polyaniline nanoparticles with core–shell structure / Deng J., Ding X., Zhang W. [et al.] // *Polymer*. – 2002. – V. 43, N 8. – P. 2179-2184.
149. Nanostructured Polyaniline-Decorated Pt/C@PANI Core–Shell Catalyst with Enhanced Durability and Activity / Chen S., Wei Z., Qi X. [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2012. – V. 134, N 32. – P. 13252-13255.
150. Jang J. Synthesis and characterization of monodisperse silica-polyaniline core-shell nanoparticles / Jang J., Ha J., Lim B. // *Chemical Communications*. – 2006.10.1039/B600167J N 15. – P. 1622-1624.



151. Carbon nanotube/polyaniline core-shell nanowires prepared by in situ inverse microemulsion / Yu Y., Che B., Si Z. [et al.] // *Synthetic Metals*. – 2005. – V. 150, N 3. – P. 271-277.
152. Fusalba F. Electropolymerization of Polypyrrole and Polyaniline–Polypyrrole from Organic Acidic Medium / Fusalba F., Bélanger D. // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 1999. – V. 103, N 42. – P. 9044-9054.
153. Pournaghi-Azar M. H. Electropolymerization of aniline in acid media on the bare and chemically pre-treated aluminum electrodes: A comparative characterization of the polyaniline deposited electrodes / Pournaghi-Azar M. H., Habibi B. // *Electrochimica Acta*. – 2007. – V. 52, N 12. – P. 4222-4230.
154. Electropolymerization of polyaniline on titanium oxide nanotubes for supercapacitor application / Mujawar S. H., Ambade S. B., Battumur T. [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2011. – V. 56, N 12. – P. 4462-4466.
155. I–V characteristics of the p–n junction between vertically aligned ZnO nanorods and polyaniline thin film / Li Y., Gong J., McCune M. [et al.] // *Synthetic Metals*. – 2010. – V. 160, N 5–6. – P. 499-503.
156. Electrochemical fabrication of a P-type silicon–polythiophene p–n junction diode / Shi G., Yu B., Xue G. [et al.] // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1994. N 22. – P. 2549-2550.
157. Temperature dependence of the current–voltage characteristics of Sn/PANI/p-Si/Al heterojunctions / Kaya M., Cetin H., Boyarbay B. [et al.] // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2007. – V. 19, N 40. – P. 406205.
158. Effect of anions on the nucleation and growth mechanism of polyaniline / Córdova R., del Valle M. A., Arratia A. [et al.] // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 1994. – V. 377, N 1–2. – P. 75-83.
159. Improvement of conductivity of electrochemically synthesized polyaniline / Bhadra S., Chattopadhyay S., Singha N. K. [et al.] // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2008. – V. 108, N 1. – P. 57-64.
160. Sengupta P. P. Influence of dopant in the synthesis, characteristics and ammonia sensing behavior of processable polyaniline / Sengupta P. P., Kar P., Adhikari B. // *Thin Solid Films*. – 2009. – V. 517, N 13. – P. 3770-3775.
161. Morphology dependent ammonia sensing with 5-sulfosalicylic acid doped nanostructured polyaniline synthesized by several routes / Chatterjee K., Dhara P., Ganguly S. [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2013. – V. 181, N 0. – P. 544-550.
162. Development of gas sensor system based on the TiO<sub>2</sub>/Pani composite thin film / Izzuddin I., Ramli N., Salleh M. M. [et al.] // *Semiconductor Electronics, 2008. ICSE 2008. IEEE International Conference on 10.1109/SMELEC.2008.4770336* –, 2008. – P. 336-339.
163. SnO<sub>2</sub> nanoparticles-modified polyaniline films as highly selective, sensitive, reproducible and stable ammonia sensors / Khuspe G. D., Navale S. T., Bandgar D. K. [et al.] // *Electronic Materials Letters*. – 2014. – V. 10, N 1. – P. 191-197.
164. Ammonia gas sensing properties of CSA doped PANi-SnO<sub>2</sub> nanohybrid thin films / Khuspe G. D., Navale S. T., Chougule M. A. [et al.] // *Synthetic Metals*. – 2013. – V. 185–186, N 0. – P. 1-8.
165. Talwar V. ZnO assisted polyaniline nanofibers and its application as ammonia gas sensor / Talwar V., Singh O., Singh R. C. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2014. – V. 191, N 0. – P. 276-282.
166. Measurements on room temperature gas sensing properties of CSA doped polyaniline–ZnO nanocomposites / Patil S. L., Chougule M. A., Sen S. [et al.] // *Measurement*. – 2012. – V. 45, N 3. – P. 243-249.
167. New Method for Fabrication of CSA Doped PANi-TiO<sub>2</sub> Thin-Film Ammonia Sensor / Pawar S. G., Patil S. L., Chougule M. A. [et al.] // *Sensors Journal, IEEE*. – 2011. – V. 11, N 11. – P. 2980-2985.

168. Room Temperature Ammonia Gas Sensor Based on Polyaniline-TiO<sub>2</sub> Nanocomposite / Pawar S. G., Chougule M. A., Patil S. L. [et al.] // *Sensors Journal, IEEE*. – 2011. – V. 11, N 12. – P. 3417-3423.
169. Ultrasensitive NH<sub>3</sub> Gas Sensor from Polyaniline Nanograin Enchased TiO<sub>2</sub> Fibers / Gong Jian, Li Yinhua, Hu Zeshan [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2010. – V. 114, N 21. – P. 9970-9974.
170. MacDiarmid A. G. Synthetic metals: a novel role for organic polymers / MacDiarmid A. G. // *Synthetic Metals*. – 2001. – V. 125, N 1. – P. 11-22.
171. Kumar D. Advances in conductive polymers / Kumar D., Sharma R. C. // *European Polymer Journal*. – 1998. – V. 34, N 8. – P. 1053-1060.
172. Heeger A. J. Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials (Nobel Lecture) / Heeger A. J. // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2001. – V. 40, N 14. – P. 2591-2611.
173. AC conductivity of emeraldine polymer / Zuo F., Angelopoulos M., MacDiarmid A. [et al.] // *Physical Review B*. – 1989. – V. 39, N 6. – P. 3570.
174. Model for aging in HCl-protonated polyaniline: structure, conductivity, and composition studies / Wolter A., Rannou P., Travers J. [et al.] // *Physical Review B*. – 1998. – V. 58, N 12. – P. 7637.
175. Luthra V. Mansingh A. Mechanism of dc conduction in polyaniline doped with sulfuric acid / Luthra V., Singh R., Gupta S. K., Mansingh A. // *Current Applied Physics*. – 2003. – V. 3, N 2-3. – P. 219-222.
176. Shimano J. Y. Polyaniline, a dynamic block copolymer: key to attaining its intrinsic conductivity? / Shimano J. Y., MacDiarmid A. G. // *Synthetic Metals*. – 2001. – V. 123, N 2. – P. 251-262.
177. Redox heterogeneity in polyaniline films: from molecular to macroscopic scale / Ivanov V. F., Gribkova O. L., Novikov S. V. [et al.] // *Synthetic Metals*. – 2005. – V. 152, N 1-3. – P. 153-156.
178. Ivanov V. F. Wide-range regulation of polyaniline conduction by interphase doping of a polyaniline film / Ivanov V. F., Gribkova O. L., Vannikov A. V. // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2006. – V. 42, N 3. – P. 263-267.
179. Epstein A. J. Low-dimensional variable range hopping in conducting polymers / Epstein A. J., Lee W. P., Prigodin V. N. // *Synthetic Metals*. – 2001. – V. 117, N 1-3. – P. 9-13.
180. Prigodin V. N. Nature of insulator-metal transition and novel mechanism of charge transport in the metallic state of highly doped electronic polymers / Prigodin V. N., Epstein A. J. // *Synthetic Metals*. – 2001. – V. 125, N 1. – P. 43-53.
181. Is granularity the determining feature for electron transport in conducting polymers ? / Travers J. P., Sixou B., Berner D. [et al.] // *Synthetic Metals*. – 1999. – V. 101, N 1-3. – P. 359-362.
182. Multilevel redox heterogeneity in polyaniline films: from molecular to macroscopic scale / Ivanov V. F., Gribkova O. L., Nekrasov A. A. [et al.] // *Materials Science and Engineering: C*. – 2003. – V. 23, N 6-8. – P. 953-957.
183. A review of gas sensors employed in electronic nose applications / K. Arshak E. M., G.M. Lyons, J. Harris [et al.] // *Sensor Review*. – 2004. – V. 24, N 2. – P. 181-198.
184. Ammonia/amine electronic gas sensors based on hybrid polyaniline-TiO<sub>2</sub> nanocomposites. The effects of titania and the surface active doping acid / Mikhaylov S., Ogurtsov N., Noskov Y. [et al.] // *RSC Advances*. – 2015. – V. 5, N 26. – P. 20218-20226.
185. H. T. Nagle The how and why of electronic noses / H. T. Nagle, Gutierrez-Osuna R., Schiffman S. S. // *Spectrum, IEEE*. – 1998. – V. 35, N 9. – P. 22-31.
186. Deposition of polyaniline via molecular self-assembly on TiO<sub>2</sub> and its uses as a sensitiser in solid-state solar cells / Senadeera G. K. R., Kitamura T., Wada Y. [et al.] // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2004. – V. 164, N 1-3. – P. 61-66.

187. Kohtani S. Photocatalytic hydrogenation on semiconductor particles. / Kohtani S., Yoshioka E., Miyabe H.: INTECH Open Access Publisher, 2012.
188. Sheng H. Band positions and photoelectrochemical properties of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films by the ultrasonic spray pyrolysis method / Sheng H., Wenjun L., Zhigang Z. // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2013. – V. 46, N 23. – P. 235108.
189. Memming R. Solar energy conversion by photoelectrochemical processes / Memming R. // *Electrochimica Acta*. – 1980. – V. 25, N 1. – P. 77-88.
190. Gratzel M. Photoelectrochemical cells / Gratzel M. // *Nature*. – 2001. – V. 414, N 6861. – P. 338-344.
191. Mechanism of cathodic electrodeposition of zinc oxide thin films from aqueous zinc nitrate baths / Yoshida T., Komatsu D., Shimokawa N. [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2004. – V. 451–452. – P. 166-169.
192. Izaki M. Transparent zinc oxide films prepared by electrochemical reaction / Izaki M., Omi T. // *Applied Physics Letters*. – 1996. – V. 68, N 17. – P. 2439-2440.
193. Deep Impact of the Template on Molecular Weight, Structure, and Oxidation State of the Formed Polyaniline / Ogurtsov N. A., Noskov Y. V., Fatyeyeva K. Y. [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2013. – V. 117, N 17. – P. 5306-5314.
194. Bhadra S. Electrochemical synthesis of polyaniline and its comparison with chemically synthesized polyaniline / Bhadra S., Singha N. K., Khastgir D. // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2007. – V. 104, N 3. – P. 1900-1904.
195. Trchová M. Infrared spectroscopic study of solid-state protonation and oxidation of polyaniline / Trchová M., Stejskal J., Prokeš J. // *Synthetic Metals*. – 1999. – V. 101, N 1–3. – P. 840-841.
196. Poly-p-phenyleneamineimine: synthesis and comparison to polyaniline / Wudl F., Angus R. O., Lu F. L. [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 1987. – V. 109, N 12. – P. 3677-3684.
197. Spectroscopy and Photoexcitation Spectroscopies of Polyaniline: A Model System for New Phenomena. / Epstein A. J., McCall R. P., Ginder J. M., MacDiarmid A. G. – Ft. Belvoir: Defense Technical Information Center, 1991.
198. Abdiryim T. Comparative studies of solid-state synthesized polyaniline doped with inorganic acids / Abdiryim T., Xiao-Gang Z., Jamal R. // *Materials Chemistry and Physics*. – 2005. – V. 90, N 2–3. – P. 367-372.
199. Hatchett D. W. Acid Doping of Polyaniline: Spectroscopic and Electrochemical Studies / Hatchett D. W., Josowicz M., Janata J. // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 1999. – V. 103, N 50. – P. 10992-10998.
200. Thermal studies of doped polyaniline / Abell L., Pomfret S. J., Adams P. N. [et al.] // *Synthetic Metals*. – 1997. – V. 84, N 1–3. – P. 127-128.
201. Thermal behaviors of doped polyaniline / Wang X. H., Geng Y. H., Wang L. X. [et al.] // *Synthetic Metals*. – 1995. – V. 69, N 1–3. – P. 265-266.
202. Zhang L. Preparation of PANI–TiO<sub>2</sub> nanocomposites and their solid-phase photocatalytic degradation / Zhang L., Liu P., Su Z. // *Polymer Degradation and Stability*. – 2006. – V. 91, N 9. – P. 2213-2219.
203. Kang E. T. Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states / Kang E. T., Neoh K. G., Tan K. L. // *Progress in Polymer Science*. – 1998. – V. 23, N 2. – P. 277-324.
204. Tzou K. Kinetic study of the chemical polymerization of aniline in aqueous solutions / Tzou K., Gregory R. V. // *Synthetic Metals*. – 1992. – V. 47, N 3. – P. 267-277.
205. Fu Y. Thermochemistry and Kinetics of Chemical Polymerization of Aniline Determined by Solution Calorimetry / Fu Y., Elsenbaumer R. L. // *Chemistry of Materials*. – 1994. – V. 6, N 5. – P. 671-677.
206. Bodalia R. R. Polymerization of 2-pentadecylaniline monolayers at fluid surfaces: kinetics, thermodynamics, and mechanism / Bodalia R. R., Duran R. S. // *Journal of the American Chemical Society*. – 1993. – V. 115, N 24. – P. 11467-11474.

207. ] A study of the kinetics of polymerization of aniline using proton NMR spectroscopy / Gill M. T., Chapman S. E., DeArmitt C. L. [et al.] // *Synthetic Metals*. – 1998. – V. 93, N 3. – P. 227-233.
208. Chakraborty M. Dispersion Polymerization of Aniline in Different Media: A UV–Visible Spectroscopic and Kinetic Study / Chakraborty M., Mukherjee D. C., Mandal B. M. // *Langmuir*. – 2000. – V. 16, N 6. – P. 2482-2488.
209. Chemical Oxidative Polymerization and in situ Spectroelectrochemical Studies of a Sulfonated Aniline Derivative by UV–Visible Spectroscopy / Sivakumar C., Vasudevan T., Gopalan A. [et al.] // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2001. – V. 40, N 1. – P. 40-51.
210. The kinetics and spectral studies of the in situ polyaniline film formation / Ayad M. M., Gemaey A. H., Salahuddin N. [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2003. – V. 263, N 1. – P. 196-201.
211. Ogurtsov N. A. Effect of Multiwalled Carbon Nanotubes on the Kinetics of the Aniline Polymerization: The Semi-Quantitative OCP Approach / Ogurtsov N. A., Noskov Y. V., Pud A. A. // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2015. – V. 119, N 15. – P. 5055-5061.
212. Synthesis of polyaniline/polytoluidine block copolymer via the pernigraniline oxidation state / Mattoso L. H. C., Oliveira O. N., Faria R. M. [et al.] // *Polymer International*. – 1994. – V. 35, N 1. – P. 89-93.
213. Absolute Molecular Weight of Polyaniline / Kolla H. S., Surwade S. P., Zhang X. [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2005. – V. 127, N 48. – P. 16770-16771.
214. Studies on the chemical syntheses and on the characteristics of polyaniline derivatives / Mattoso L. H. C., Manohar S. K., Macdiarmid A. G. [et al.] // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 1995. – V. 33, N 8. – P. 1227-1234.
215. Wei Y. Autoacceleration and kinetics of electrochemical polymerization of aniline / Wei Y., Sun Y., Tang X. // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1989. – V. 93, N 12. – P. 4878-4881.
216. Acid-dopant effects in the formation and properties of polycarbonate-polyaniline composites / Noskov Y., Mikhaylov S., Coddeville P. [et al.] // *Synthetic Metals*. – 2016. – V. 217. – P. 266-275.
217. Luning U. Acid–Base Behaviour in Macrocycles and Other Concave Structures // *Advances in Physical Organic Chemistry* / Bethell D. Academic Press, 1995. – P. 63-116.
218. Guthrie J. P. Hydrolysis of esters of oxy acids: pKa values for strong acids; Brønsted relationship for attack of water at methyl; free energies of hydrolysis of esters of oxy acids; and a linear relationship between free energy of hydrolysis and pKa holding over a range of 20 pK units / Guthrie J. P. // *Canadian Journal of Chemistry*. – 1978. – V. 56, N 17. – P. 2342-2354.
219. Clark M. D. Understanding surfactant aided aqueous dispersion of multi-walled carbon nanotubes / Clark M. D., Subramanian S., Krishnamoorti R. // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2011. – V. 354, N 1. – P. 144-151.
220. Namani T. From Decanoate Micelles to Decanoic Acid/Dodecylbenzenesulfonate Vesicles / Namani T., Walde P. // *Langmuir*. – 2005. – V. 21, N 14. – P. 6210-6219.
221. Kohut-Svelko N. Synthesis and characterization of polyaniline prepared in the presence of nonionic surfactants in an aqueous dispersion / Kohut-Svelko N., Reynaud S., François J. // *Synthetic Metals*. – 2005. – V. 150, N 2. – P. 107-114.
222. Surfactants and polymers in aqueous solution. / Holmberg K., Jönsson B., Kronberg B., Lindman B. – Hardcover: Wiley, 2002.
223. Samuelson L. Enzymatic polymerization of anilines or phenols around a template. vol US 6.569. 651 B1 / Samuelson L., Tripathy S., Bruno F. // *The United States of America as represented by the secretary of the army, Lowell, Massachusetts*. – 2003.

224. Hierarchical Nanocomposites of Polyaniline Nanowire Arrays on Graphene Oxide Sheets with Synergistic Effect for Energy Storage / Xu J., Wang K., Zu S.-Z. [et al.] // *ACS Nano*. – 2010. – V. 4, N 9. – P. 5019-5026.
225. Design of Pd/PANI/Pd Sandwich-Structured Nanotube Array Catalysts with Special Shape Effects and Synergistic Effects for Ethanol Electrooxidation / Wang A.-L., Xu H., Feng J.-X. [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2013. – V. 135, N 29. – P. 10703-10709.
226. Dramatic Visible Photocatalytic Degradation Performances Due to Synergetic Effect of TiO<sub>2</sub> with PANI / Zhang H., Zong R., Zhao J. [et al.] // *Environmental Science & Technology*. – 2008. – V. 42, N 10. – P. 3803-3807.
227. Interaction and UV-Stability of Various Organic Capping Agents on the Surface of Anatase Nanoparticles / Raza M., Bachinger A., Zahn N. [et al.] // *Materials*. – 2014. – V. 7, N 4. – P. 2890-2912.
228. Preparation of core-shell dispersions with a low tg polymer core and a polyaniline shell / Bremer L. G. B., Verbong M. W. C. G., Webers M. A. M. [et al.] // *Synthetic Metals*. – 1997. – V. 84, N 1-3. – P. 355-356.
229. Oxygen vacancies as active sites for water dissociation on rutile TiO<sub>2</sub> (110) / Schaub R., Thostrup P., Lopez N. [et al.] // *Physical Review Letters*. – 2001. – V. 87, N 26. – P. 266104.
230. Fourier transform infrared study of the adsorption and coadsorption of nitric oxide, nitrogen dioxide and ammonia on TiO<sub>2</sub> anatase / Ramis G., Busca G., Lorenzelli V. [et al.] // *Applied Catalysis*. – 1990. – V. 64. – P. 243-257.
231. Primet M. Infrared study of the surface of titanium dioxides. I. Hydroxyl groups / Primet M., Pichat P., Mathieu M. V. // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1971. – V. 75, N 9. – P. 1216-1220.
232. Mathieu M. V. Infrared study of the surface of titanium dioxides. II. Acidic and basic properties / Mathieu M. V., Primet M., Pichat P. // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1971. – V. 75, N 9. – P. 1221-1226.
233. Xu J.-C. Titanium dioxide doped polyaniline / Xu J.-C., Liu W.-M., Li H.-L. // *Materials Science and Engineering: C*. – 2005. – V. 25, N 4. – P. 444-447.
234. Yang R. T. Reversible chemisorption of nitric oxide in the presence of oxygen on titania and titania modified with surface sulfate / Yang R. T., Li W. B., Chen N. // *Applied Catalysis A: General*. – 1998. – V. 169, N 2. – P. 215-225.
235. Guerrero G. Anchoring of Phosphonate and Phosphinate Coupling Molecules on Titania Particles / Guerrero G., Mutin P. H., Vioux A. // *Chemistry of Materials*. – 2001. – V. 13, N 11. – P. 4367-4373.
236. Dobson K. D. In situ infrared spectroscopic analysis of the adsorption of aromatic carboxylic acids to TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> from aqueous solutions / Dobson K. D., McQuillan A. J. // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2000. – V. 56, N 3. – P. 557-565.
237. Dobson K. D. In situ infrared spectroscopic analysis of the adsorption of aliphatic carboxylic acids to TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> from aqueous solutions / Dobson K. D., McQuillan A. J. // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 1999. – V. 55, N 7-8. – P. 1395-1405.
238. Milton A. J. A comparative study of polyaniline films using thermal analyses and IR spectroscopy / Milton A. J., Monkman A. P. // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 1993. – V. 26, N 9. – P. 1468.
239. Wei Y. Chemical and electrochemical copolymerization of aniline with alkyl ring-substituted anilines / Wei Y., Hariharan R., Patel S. A. // *Macromolecules*. – 1990. – V. 23, N 3. – P. 758-764.

240. Geniès E. M. Study of polyanilines and substituted polyanilines molecular weights by gel permeation chromatography / Geniès E. M., Noël P. // *Synthetic Metals*. – 1992. – V. 46, N 3. – P. 285-292.
241. Tang X. Molecular weight of chemically polymerized polyaniline / Tang X., Sun Y., Wei Y. // *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*. – 1988. – V. 9, N 12. – P. 829-834.
242. Huang J. A General Chemical Route to Polyaniline Nanofibers / Huang J., Kaner R. B. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2004. – V. 126, N 3. – P. 851-855.
243. The genesis of polyaniline nanotubes / Stejskal J., Sapurina I., Trchová M. [et al.] // *Polymer*. – 2006. – V. 47, N 25. – P. 8253-8262.
244. Surface modification of titanium dioxide nanoparticles by polyaniline via an in situ method / Li X., Wang D., Luo Q. [et al.] // *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. – 2008. – V. 83, N 11. – P. 1558-1564.
245. Preparation and electromagnetic wave absorption properties of core-shell structured Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-polyaniline nanoparticles / Sun Y., Xiao F., Liu X. [et al.] // *RSC Advances*. – 2013. – V. 3, N 44. – P. 22554-22559.
246. Polyanilines prepared by electrochemical polymerization: Molecular weight of polyaniline films / Watanabe A., Mori K., Iwasaki Y. [et al.] // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 1989. – V. 27, N 13. – P. 4431-4437.
247. X-ray structure of polyaniline / Pouget J. P., Jozefowicz M. E., Epstein A. J. [et al.] // *Macromolecules*. – 1991. – V. 24, N 3. – P. 779-789.
248. Structure/Property Relationships for Poly(Vinylidene Fluoride)/Doped Polyaniline Blends / Privalko V. P., Ponomarenko S. M., Privalko E. G. [et al.] // *Journal of Macromolecular Science, Part B*. – 2005. – V. 44, N 5. – P. 749-759.
249. Highly Conducting and Solution-Processable Polyaniline Obtained via Protonation with a New Sulfonic Acid Containing Plasticizing Functional Groups / Olinga T. E., Fraysse J., Travers J. P. [et al.] // *Macromolecules*. – 2000. – V. 33, N 6. – P. 2107-2113.
250. Li D. Shape and Aggregation Control of Nanoparticles: Not Shaken, Not Stirred / Li D., Kaner R. B. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2006. – V. 128, N 3. – P. 968-975.
251. Ping Z. In situ FTIR-attenuated total reflection spectroscopic investigations on the base-acid transitions of polyaniline. Base-acid transition in the emeraldine form of polyaniline / Ping Z. // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. – 1996. – V. 92, N 17. – P. 3063-3067.
252. Polyaniline treated with organic acids: doping characteristics and stability / Neoh K. G., Pun M. Y., Kang E. T. [et al.] // *Synthetic Metals*. – 1995. – V. 73, N 3. – P. 209-215.
253. Lin Y.-C. Enhanced conductivity and thermal stability of conductive polyaniline/graphene composite synthesized by in situ chemical oxidation polymerization with sodium dodecyl sulfate / Lin Y.-C., Hsu F.-H., Wu T.-M. // *Synthetic Metals*. – 2013. – V. 184, N 0. – P. 29-34.
254. Proceedings of the International Conference of Science and Technology of Synthetic Metals Polyaniline: a new concept in conducting polymers / Macdiarmid A. G., Chiang J. C., Richter A. F. [et al.] // *Synthetic Metals*. – 1987. – V. 18, N 1. – P. 285-290.
255. Polyaniline: a new concept in conducting polymers / Macdiarmid A. G., Chiang J. C., Richter A. F. [et al.] // *Synthetic Metals*. – 1987. – V. 18, N 1-3. – P. 285-290.
256. Wan M. Absorption spectra of thin film of polyaniline / Wan M. // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 1992. – V. 30, N 4. – P. 543-549.
257. Wei Y. A study of leucoemeraldine and effect of redox reactions on molecular weight of chemically prepared polyaniline / Wei Y., Hsueh K. F., Jang G. W. // *Macromolecules*. – 1994. – V. 27, N 2. – P. 518-525.
258. Liu L. Titanium Dioxide Nanomaterials: Self-Structural Modifications / Liu L., Chen X. // *Chemical Reviews*. – 2014. – V. 114, N 19. – P. 9890-9918.

259. Electron diffraction studies of the structure of polyaniline-dodecylbenzenesulfonate / Yang C. Y., Smith P., Heeger A. J. [et al.] // *Polymer*. – 1994. – V. 35, N 6. – P. 1142-1147.
260. Aharony A. Introduction to percolation theory. / Aharony A., Stauffer D.: Taylor & Francis, 2003.
261. A novel approach for preparation of conductive hybrid elastomeric nano-composites / Brook I., Mechrez G., Suckeveriene R. Y. [et al.] // *Polymers for Advanced Technologies*. – 2013. – V. 24, N 8. – P. 758-763.
262. Han M. G. Electrical and structural analysis of conductive polyaniline / polyimide blends / Han M. G., Im S. S. // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1999. – V. 71, N 13. – P. 2169-2178.
263. Cooper E. C. Electrically conducting organic films and beads based on conducting latex particles / Cooper E. C., Vincent B. // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 1989. – V. 22, N 11. – P. 1580.
264. Electrically conductive polyaniline-copolymer latex composites / Beadle P., Armes S. P., Gottesfeld S. [et al.] // *Macromolecules*. – 1992. – V. 25, N 9. – P. 2526-2530.
265. Zallen R. The percolation model / Zallen R. // *The Physics of Amorphous Solids*. – 1983. – P. 135-204.
266. Pohanish R. P. Wiley guide to chemical incompatibilities. / Pohanish R. P., Greene S. A.: John Wiley & Sons, 2009.
267. Šeděnková I. Thermal degradation of polyaniline films prepared in solutions of strong and weak acids and in water – FTIR and Raman spectroscopic studies / Šeděnková I., Trchová M., Stejskal J. // *Polymer Degradation and Stability*. – 2008. – V. 93, N 12. – P. 2147-2157.
268. Structural and conductivity changes during the pyrolysis of polyaniline base / Trchová M., Matějka P., Brodinová J. [et al.] // *Polymer Degradation and Stability*. – 2006. – V. 91, N 1. – P. 114-121.
269. 2.5% efficient organic plastic solar cells / Shaheen S. E., Brabec C. J., Sariciftci N. S. [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2001. – V. 78, N 6. – P. 841-843.
270. Min S. An investigation on synthesis and photocatalytic activity of polyaniline sensitized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> composites / Min S., Wang F., Han Y. // *Journal of Materials Science*. – 2007. – V. 42, N 24. – P. 9966-9972.
271. Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Degussa P25 Mixed-Phase TiO<sub>2</sub> Using EPR / Hurum D. C., Agrios A. G., Gray K. A. [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2003. – V. 107, N 19. – P. 4545-4549.
272. Li S.-C. Reactivity of TiO<sub>2</sub> Rutile and Anatase Surfaces toward Nitroaromatics / Li S.-C., Diebold U. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – V. 132, N 1. – P. 64-66.
273. Nanostructured SnO<sub>2</sub>-ZnO Heterojunction Photocatalysts Showing Enhanced Photocatalytic Activity for the Degradation of Organic Dyes / Uddin M. T., Nicolas Y., Olivier C. [et al.] // *Inorganic Chemistry*. – 2012. – V. 51, N 14. – P. 7764-7773.
274. Network Structured SnO<sub>2</sub>/ZnO Heterojunction Nanocatalyst with High Photocatalytic Activity / Zheng L., Zheng Y., Chen C. [et al.] // *Inorganic Chemistry*. – 2009. – V. 48, N 5. – P. 1819-1825.
275. Polyaniline: A historical survey / Geniès E. M., Boyle A., Lapkowski M. [et al.] // *Synthetic Metals*. – 1990. – V. 36, N 2. – P. 139-182.
276. A simple method to estimate the oxidation state of polyanilines / Albuquerque J. E., Mattoso L. H. C., Balogh D. T. [et al.] // *Synthetic Metals*. – 2000. – V. 113, N 1-2. – P. 19-22.
277. Solution-cast films of polyaniline: Optical-quality transparent electrodes / Cao Y., Treacy G. M., Smith P. [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 1992. – V. 60, N 22. – P. 2711-2713.
278. Solvent Assisted Rinsing: Stability/Instability of Ultrathin Polymer Residual Layer / Beena Unni A., Vignaud G., Bal J. K. [et al.] // *Macromolecules*. – 2016. – V. 49, N 5. – P. 1807-1815.

279. On the molecular recognition and associations between electrically conducting polyaniline and solvents / Ikkala O. T., Pietilä L. O., Ahjopalo L. [et al.] // *The Journal of Chemical Physics*. – 1995. – V. 103, N 22. – P. 9855-9863.
280. Trznadel M. Effect of solvent-dopant competition on the conductivity of polyaniline films / Trznadel M., Rannou P. // *Synthetic Metals*. – 1999. – V. 101, N 1–3. – P. 842.
281. Relationship between ammonia sensing properties of polyaniline nanostructures and their deposition and synthesis methods / Kebiche H., Debarnot D., Merzouki A. [et al.] // *Analytica Chimica Acta*. – 2012. – V. 737, N 0. – P. 64-71.
282. Proceedings of the International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals Emulsion polymerization of aniline / Österholm J. E., Cao Y., Klavetter F. [et al.] // *Synthetic Metals*. – 1993. – V. 55, N 2. – P. 1034-1039.
283. Self-assembly of the electroactive complexes of polyaniline and surfactant / Zheng W.-Y., Wang R.-H., Levon K. [et al.] // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 1995. – V. 196, N 8. – P. 2443-2462.
284. Harsányi G. Polymer films in sensor applications: a review of present uses and future possibilities / Harsányi G. // *Sensor Review*. – 2000. – V. 20, N 2. – P. 98-105.
285. McGovern S. T. Micro-humidity sensors based on a processable polyaniline blend / McGovern S. T., Spinks G. M., Wallace G. G. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2005. – V. 107, N 2. – P. 657-665.
286. Humidity sensor based on ultrathin polyaniline film deposited using layer-by-layer nano-assembly / Nohria R., Khillan R. K., Su Y. [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2006. – V. 114, N 1. – P. 218-222.
287. Humidity sensors based on polyaniline nanofibres / Zeng F.-W., Liu X.-X., Diamond D. [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2010. – V. 143, N 2. – P. 530-534.
288. Humidity sensing with weak acid-doped polyaniline and its composites / Jain S., Chakane S., Samui A. B. [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2003. – V. 96, N 1–2. – P. 124-129.
289. Development of a New Generation of Ammonia Sensors on Printed Polymeric Hotplates / Danesh E., Molina-Lopez F., Camara M. [et al.] // *Analytical Chemistry*. – 2014. – V. 86, N 18. – P. 8951-8958.
290. Flexible, all-organic ammonia sensor based on dodecylbenzene sulfonic acid-doped polyaniline films / Rizzo G., Arena A., Donato N. [et al.] // *Thin Solid Films*. – 2010. – V. 518, N 23. – P. 7133-7137.
291. Proton conductivity of acid-doped meta-polyaniline / Yang Z., Coutinho D. H., Sulfstede R. [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2008. – V. 313, N 1–2. – P. 86-90.
292. Conducting polymer nanowires for chemiresistive and FET-based bio/chemical sensors / Hangarter C. M., Bangar M., Mulchandani A. [et al.] // *Journal of Materials Chemistry*. – 2010. – V. 20, N 16. – P. 3131-3140.
293. Polyaniline Nanofiber Gas Sensors: Examination of Response Mechanisms / Virji S., Huang J., Kaner R. B. [et al.] // *Nano Letters*. – 2004. – V. 4, N 3. – P. 491-496.
294. Electrical and humidity sensing properties of polyaniline/WO<sub>3</sub> composites / Parvatikar N., Jain S., Khasim S. [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2006. – V. 114, N 2. – P. 599-603.
295. Preparation, Characterization and Comparative NH<sub>3</sub>-sensing Characteristic Studies of PANI/inorganic Oxides Nanocomposite Thin Films / Tai H., Jiang Y., Xie G. [et al.] // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2010. – V. 26, N 7. – P. 605-613.
296. Enhanced stability of polyaniline/inorganic salt composites during temperature cycling / Prokeš J., Křivka I., Tobolková E. [et al.] // *Polymer Degradation and Stability*. – 2000. – V. 68, N 2. – P. 261-269.
297. Conductivity ageing in temperature-cycled polyaniline / Prokeš J., Trchová M., Hlavatá D. R. [et al.] // *Polymer Degradation and Stability*. – 2002. – V. 78, N 2. – P. 393-401.



298. Banica F.-G. *Chemical Sensors and Biosensors: Fundamentals and Applications.* / Banica F.-G.: John Wiley & Sons, 2012.
299. Detection of ammonia at ppm levels using titanium dioxide/polyaniline films deposited on plastic sheets / Scandurra G., Arena A., Ciofi C., Saitta G. // *Instrumentation and Measurement Technology Conference (I2MTC), 2012 IEEE International* 10.1109/I2MTC.2012.6229547 –, 2012. – P. 1210-1213.
300. Ultra sensitive ammonia sensors based on microwave synthesized nanofibrillar polyanilines / Mérian T., Redon N., Zujovic Z. [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical.* – 2014. – V. 203, N 0. – P. 626-634.
301. Conducting polyaniline composite: From syntheses in waterborne systems to chemical sensor devices / Joubert M., Bouhadid M., Bégué D. [et al.] // *Polymer.* – 2010. – V. 51, N 8. – P. 1716-1722.
302. Duboriz I. Polyaniline/poly(ethylene terephthalate) film as a new optical sensing material / Duboriz I., Pud A. // *Sensors and Actuators B: Chemical.* – 2014. – V. 190, N 0. – P. 398-407.
303. Evolution and Interdependence of Structure and Properties of Nanocomposites of Multiwall Carbon Nanotubes with Polyaniline / Ogurtsov N. A., Noskov Y. V., Bliznyuk V. N. [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C.* – 2016. – V. 120, N 1. – P. 230-242.
304. Electrochemically Fabricated Polyaniline Nanoframework Electrode Junctions that Function as Resistive Sensors / Wang J., Chan S., Carlson R. R. [et al.] // *Nano Letters.* – 2004. – V. 4, N 9. – P. 1693-1697.
305. Synthesis of polypyrrole films for the development of ammonia sensor / Kharat H. J., Kakde K. P., Savale P. A. [et al.] // *Polymers for Advanced Technologies.* – 2007. – V. 18, N 5. – P. 397-402.
306. Lähdesmäki I. A polypyrrole-based amperometric ammonia sensor / Lähdesmäki I., Lewenstam A., Ivaska A. // *Talanta.* – 1996. – V. 43, N 1. – P. 125-134.
307. Polypyrrole-Coated SnO<sub>2</sub> Hollow Spheres and Their Application for Ammonia Sensor / Zhang J., Wang S., Xu M. [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C.* – 2009. – V. 113, N 5. – P. 1662-1665.